Über die Reaktionen der Olefincarbonsäuren mit Palladiumchlorid

HORST SCHMID

1967

UEBER DIE REAKTIONEN DER OLEFINCARBONSAEUREN MIT PALLADIUMCHLORID

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Horst Schmid

aus

München

1967

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. R. Hüttel
2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1967

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, München 22, Bruderstraße 9

Meinen Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität München in der Zeit vom Juni 1964 bis Oktober 1966 durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. R. H ü t t e l

bin ich für die freundliche Unterstützung meiner Arbeit sehr zu Dank verpflichtet.

Dem Direktor unseres Institutes,

Herrn Prof. Dr. R. H u i s g e n

sowie Herrn Prof. Dr. R. G o m p p e r

möchte ich für die kritische Durchsicht der Arbeit danken.

UNIV. LEIDEN BIBL.

Inhaltsverzeichnis

Theoretischer Teil

Seite

I. Einleitung (Problemstellung) 6

II. Olefin-Palladiumchloridkomplexe

1) Allgemeines über Olefinkomplexe 6

2) Olefinkomplexe ungesättigter Carbonsäuren 7

III. π-Allyl-Palladiumchloridkomplexe ungesättigter Carbonsäuren

1) Allgemeines über π-Allylkomplexe 10

2) Darstellung der π-Allylkomplexe unges. Monocarbonsäuren 12

3) Darstellung der π-Allylkomplexe aus Malonsäurederivaten unter Decarboxylierung 15

4) Umsetzung cyclischer Carbonsäuren mit $PdCl_2$ 17

5) π-Allylkomplexe aus Diencarbonsäuren 17

IV. Die Eigenschaften der Allylkomplexe

1) Stabilität

a) Durchreaktion und Allylkomplexbildung 19

b) Komplexe doppelbindungsisomerer Carbonsäuren .. 22

c) Einfluß elektronenanziehender Gruppen 24

d) Abstand der Olefinbindung von der Carboxylgruppe 26

e) Einfluß der Verzweigung der Carbonsäuren 27

f) Zum Mechanismus der Decarboxylierung 32

2) Isomerie 37

3) NMR-Spektren 39

4) UV-Spektren 48

V. Einige Reaktionen der Allylkomplexe

1) Reduktive Spaltung 50

2) Umsetzung mit flüss. Ammoniak 52

Experimenteller Teil

1) Allgemeine Vorschriften 53

2) Darstellung der Ausgangsmaterialien 55

3) Spezielle Vorschriften 61

(II 2)* Olefinkomplexe 61

(III 2) π-Allylkomplexe unges. Monocarbonsäuren 65

(III 3) π-Allylkomplexe aus Malonsäurederivaten 75

(III 4) Umsetzung cyclischer Carbonsäuren mit $PdCl_2$ 81

(III 5) π-Allylkomplexe aus Diencarbonsäuren 83

(IV 1a) Durchreaktion/π-Allylkomplexbildung 85

(IV 1e) Ungesättigte Carbonsäuren, die keine Allylkomplexe liefern 86

(V) Reaktionen der Allylkomplexe 89

Zusammenfassung 91

Literaturverzeichnis 92

* Die eingeklammerte Bezifferung verweist auf den betr. Abschnitt im theoretischen Teil.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546019_0065

I. Problemstellung

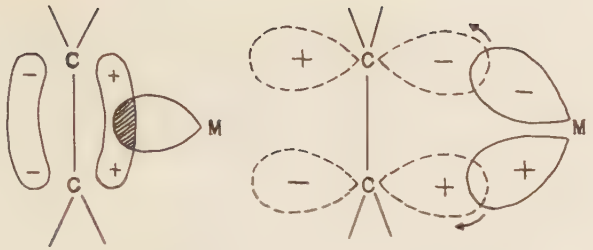
Ueber das Verhalten ungesättigter Carbonsäuren gegen Palladiumchlorid ist noch sehr wenig bekannt. J. Smidt et al. [1] beschränkten sich auf die Feststellung, dass einige Olefincarbonsäuren mit $PdCl_2$ mehr oder weniger rasch unter Bildung von Carbonylverbindungen und Palladium durchreagieren. Bei Inangriffnahme der vorliegenden Arbeit waren keine Olefin- oder Allylkomplexe aus Olefincarbonsäuren dargestellt und untersucht worden. Inzwischen haben J. Tsuji et al. die Allylkomplexe einiger ungesättigter unverzweigter Carbonsäureester beschrieben [2].

Ziel der vorliegenden Arbeit war, einen ersten Ueberblick über das reaktive Verhalten vor allem von freien Olefincarbonsäuren zu gewinnen. Da Verzweigung an der Doppelbindung bekanntlich die Durchreaktion hemmt, die Isolierung von Olefin- oder Allylkomplexen hier also besonders aussichtsreich erschien, wurden bevorzugt verzweigte ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren untersucht.

II. Die Olefinkomplexe

1) Allgemeines über Olefinkomplexe

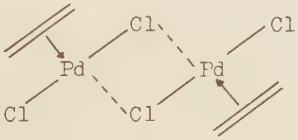
Wie viele Uebergangsmetallhalogenide bildet auch Palladiumchlorid mit Olefinen Metall-π-Komplexe. 1951 entwickelte M.J.S. Dewar [3] auf der Basis der MO-Theorie ein anschauliches Bild der Bindungsverhältnisse bei den Olefin-Metall-π-Komplexen. Er teilte die Metall-Olefin-Bindung in einen σ- und einen π-Anteil auf. Dabei wird der σ-Anteil durch die Ueberlappung von bindenden π-Orbitalen des Olefins mit freien σ-Orbitalen des Metalls (a) und der π-Anteil, der die sogenannte "backdonation" darstellt, durch Ueberlappung besetzter d-Hybridorbitale des Metalls mit antibindenden Orbitalen des Olefins (b) gebildet.



(a) (b)

J. Chatt und L.A. Duncanson [4] haben diese Anschauung auf Platin-Olefin-Komplexe übertragen und man kann annehmen, dass sie auch für Palladium-Olefin-Komplexe Gültigkeit hat, da das Palladium in der äusseren Schale die gleiche Elektronenbesetzung wie das Platin aufweist.

Berücksichtigt man die vom Palladium bevorzugte Koordinationszahl 4, so ergibt sich folgende dimere Struktur der Olefin-Palladiumchloridkomplexe:



Eine Vielzahl von Arbeiten beschäftigte sich in den letzten Jahren mit der Darstellung derartiger Verbindungen aus offenkettigen und cyclischen Olefinen.

2) Palladiumchloridkomplexe ungesättigter Carbonsäuren und einiger Derivate

1938 hatte Kharasch [5] ein allgemein anwendbares Verfahren zur Darstellung von Palladiumchlorid-monoolefin-komplexen aus Dibenzonitril-palladiumchlorid beschrieben. Im Gegensatz zu dem meist verwendeten $PdCl_2$ oder Na_2PdCl_4 ist diese Verbindung in vielen organischen Lösungsmitteln löslich, so dass die gewöhnlich gegen Wasser äusserst empfindlichen

Olefinkomplexe in diesen Medien leicht erhalten werden können. In den meisten Fällen handelt es sich bei den Palladiumchlorid-Olefinkomplexen um gelbliche bis braune, zersetzliche Substanzen, die keinen Schmelzpunkt haben, im allgemeinen schwer und nur unter Zersetzung löslich sind und nur selten brauchbare Analysen liefern.

Nach dem Verfahren von Kharasch wurde von uns eine Reihe von ungesättigten Carbonsäuren mit Dibenzonitril-palladiumchlorid umgesetzt. Die so gewonnenen Olefinkomplexe sind in Tabelle 1a zusammengestellt.

$$2\ (C_6H_5CN)_2PdCl_2 \ +\ 2\ \text{Olefin} \longrightarrow 4\ C_6H_5CN \ +\ (\text{Olefin}\ PdCl_2)_2$$

Diese Substanzen zeigen die typischen Eigenschaften der Olefinkomplexe. Die Analysenwerte weichen infolge der grossen Zersetzlichkeit fast immer ziemlich weit (C: -1 bis -10 %; H: -0,5 bis -2 %; Pd: +2 bis +20 %) vom theoretischen Wert ab.

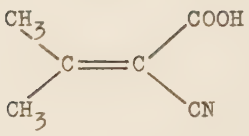
Eine zweite Methode zur Darstellung von Olefin-Palladiumchloridkomplexen besteht in der Umsetzung von $PdCl_2$ mit dem Olefin in essigsaurer Lösung [6]. Sie gelingt hauptsächlich bei an der Doppelbindung verzweigten und bei cyclischen Olefinen. Bei den verzweigten Olefincarbonsäuren führte diese Methode nur in wenigen Fällen zu einer isolierbaren Komplexverbindung (Tabelle 1b). Bei der letzten in Tabelle 1b aufgeführten Verbindung handelt es sich um einen Nitrilkomplex, d.h. das Metall ist nach Ausweis des NMR-Spektrums nicht an die CC-Doppelbindung sondern an die Nitrilgruppe gebunden.

Tabelle 1 Olefinkomplexe aus ungesättigten Carbonsäuren oder ihren Derivaten, hergestellt

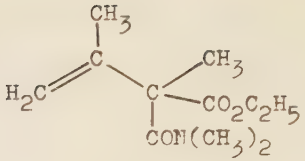
a) nach dem Verfahren von Kharasch,
b) aus $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure

Carbonsäure	Komplex	
	Ausbeute (%)	Zers.-P. (°C)
a) Citronellsäure	37	60-80
Δ^4-Isoheptensäure	32	80
Isopropenyl-essigsäure	29	80-85
α,α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure	60	70-80
Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester	-	Zers.a.Filt. Schmiere
Methyl-(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäureäthylester	55	89
b) Isopropyliden-cyanessigsäure	56	200
Methyl-isopropenyl-malonsäure-äthylester-dimethyl-amid	89	173
Δ^1-Cyclohexenyl-acetonitril	76	94 (Schmp.)

Olefinkomplexe lassen sich unter den angewandten Reaktionsbedingungen nur isolieren, wenn ihre Folgereaktionen (Durchreaktion oder Allylkomplexbildung) gehindert sind. Wie wir aus der Reihe der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wissen, verhindert die Verzweigung an der Doppelbindung die Durchreaktion, nicht aber die Bildung des Allylkomplexes. Weder bei der Isopropyliden-cyanessigsäure (I) noch bei dem Methyl-isopropenyl-malonsäure-äthylester-dimethylamid (II) gelang es jedoch, den erhaltenen Olefinkomplex in einen Allylkomplex zu überführen.



I



II

H. Dietl [7], der erstmals NMR-Spektren der Olefinkomplexe des Palladiumchlorids aufnahm, beobachtete bei cis-Cycloocten eine Verschiebung der Olefinprotonenresonanzen um 0,63 τ nach tieferem Felde, was auf eine Verringerung der Elektronendichte schliessen lässt. Bei unserem Olefinkomplex aus (II) erfährt interessanterweise nur eines der beiden Protonensignale eine Verschiebung um 0,31 τ nach tieferem Felde. Möglicherweise ist der Grund dafür die unterschiedliche Abschirmung der beiden Protonen durch das Metall, die wiederum durch eine Veränderung der räumlichen Lage des Metalls im Komplex zu erklären ist. Aehnliche Beobachtungen machten J.R. Holden und N.C. Baenzinger [8] beim Palladiumchlorid-Olefinkomplex des Styrols und H.P. Fritz et al. [9] bei den entsprechenden $PtCl_2$-Komplexen.

III. Die π-Allylkomplexe des Palladiums

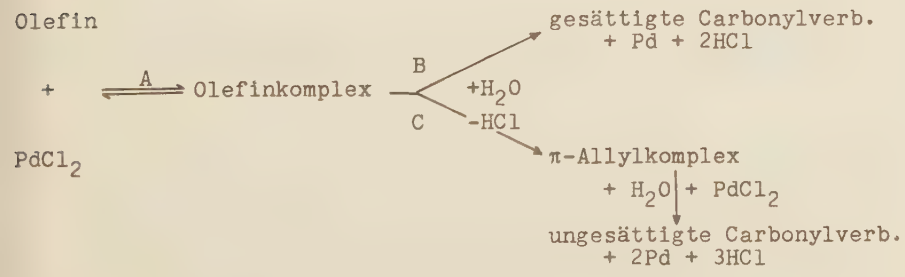
1) Allgemeines über π-Allylkomplexe

Der erste Allylkomplex wurde 1952 von W.W. Prichard [10] aus $HCo(CO)_4$ und Butadien dargestellt, in seiner Struktur aber nicht erkannt. H.B. Jonassen und Mitarbeiter [11] deuteten die Struktur der Verbindung auf Grund infrarotspektroskopischer Untersuchungen im Sinne eines Methallyl-kobalt-tricarbonyls $C_4H_7Co(CO)_3$, wobei sie die Co-C_4H_7-Bindung in einen σ und einen π-Anteil aufteilten [12]. Auf Grund der Arbeiten von E.J. Lanpher [13] über Schwingungsspektren der Allylverbindungen fassten J. Smidt und W. Hafner [14] den

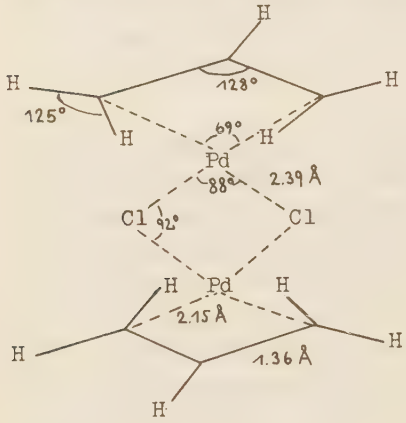
Allylrest als anionisches delokalisiertes π-Elektronensystem auf. Diese Vorstellungen fanden durch die Auswertung zahlreicher NMR-Spektren ihre Bestätigung [15]. Den chemischen Beweis für diese "nichtklassische" Allylstruktur erbrachten R. Hüttel und H. Christ [16], indem sie identische π-Allylpalladiumchlorid-komplexe aus doppelbindungsisomeren Olefinen darstellten.

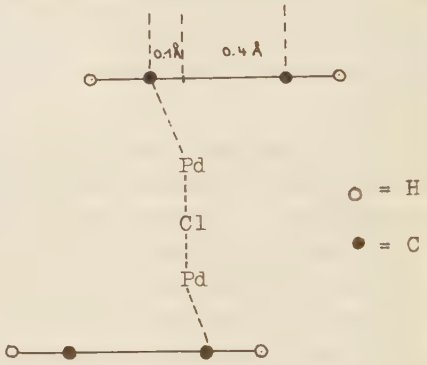
Sehr bald wurden mehrere Verfahren zur Darstellung der π-Allylkomplexe des Palladiumchlorids entwickelt. So setzten J. Smidt und W. Hafner [14] $PdCl_2$ direkt mit Allylalkohol ohne Lösungsmittel bei 50°C um und erhielten eine gelbe kristallisierte Verbindung der Zusammensetzung $(C_3H_5PdCl)_2$. Einen anderen Syntheseweg für diesen Komplex beschritten R. Hüttel und J. Kratzer [17], indem sie Allylchlorid mit Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure reagieren liessen. Hält man Palladiumschwamm und Allylbromid 8-10 Stdn. unter Stickstoff auf 80°, so bildet sich, wie E.O. Fischer und G. Bürger [18] zeigten, Bis(π-allyl-palladiumbromid).

Eine bequeme Methode zur Darstellung von π-Allylkomplexen verläuft über die Stufe der Palladiumchloridolefinkomplexe, welche in vielen Fällen als Zwischenprodukte isoliert werden konnten [6)17]. Häufig treten dabei gesättigte und ungesättigte Carbonylverbindungen sowie Palladium als Nebenprodukte auf, was R. Hüttel und H. Christ [19] zur Aufstellung des folgenden Reaktionsschemas veranlasst hat:



Die durch MO-Ueberlegungen und die Aussagen der NMR-Spektren den Allylkomplexen zugeschriebene Struktur eines Doppel-T-Trägers [6] wurde durch die von J.H. Rowe [20] und anderen [21)22)] ausgeführten Röntgenstrukturanalysen bestätigt.





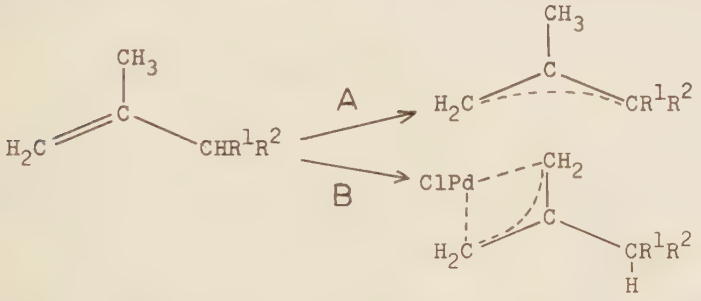
Die Wasserstoffatome liegen mit den Kohlenstoffatomen in einer Ebene und bilden mit den endständigen Kohlenstoffatomen der Allylgruppe einen Winkel von 125°, wie es die sp^2-Hybridisierung erfordert [23)24)]. Das Palladium-(II) besitzt ein dsp^2-Hybrid. Das bedeutet, dass die vier Bindungsrichtungen in die Ecken eines Quadrates weisen. Der CC-Abstand in der Allylgruppe liegt mit 1,36 Å deutlich zwischen dem einer Einfach- und Doppelbindung. Zu beachten ist, dass die ClPdCl-Ebene die Allylebene parallel zu der Verbindungslinie der beiden äusseren C-Atome und im Abstand von 0,1 Å schneidet [25)].

2) Darstellung der π-Allylkomplexe aus ungesättigten Monocarbonsäuren und ihren Derivaten

Bis zum Beginn dieser Arbeit gab es nur wenige Hinweise auf die Existenz von π-Allylkomplexen mit freien Carboxylgruppen bzw. deren Derivaten. So beobachtete H. Christ [26)] bei der Umsetzung von α-Aethyl-acrylsäure mit Palladiumchlorid in 50-proz. Essigsäure die Abscheidung geringer Mengen einer gelben Verbindung. 1964 stellten J. Tsuji, S. Imamura und J. Kiji [2)] Allylkomplexe aus unverzweigten α,ß- und ß,γ-unge-

sättigten Carbonsäureestern dar. Komplexe dieser Art hat man bereits bei den Carbonylierungen von Olefinen mit Palladiumchlorid und Kohlenoxyd als Zwischenprodukte vermutet [27)28)]. Wir haben eine Reihe von verzweigten ungesättigten Carbonsäuren und deren Derivate in Wasser oder 50-proz. Essigsäure mit $PdCl_2$, zum Teil in guter Ausbeute, in π-Allylkomplexe übergeführt.

Bei 1-Olefinen mit einer Methylverzweigung an der Doppelbindung besteht die Möglichkeit, dass zwei isomere π-Allyl-komplexstrukturen entstehen.



Bei fast allen Olefincarbonsäuren (siehe letzte Spalte der Tabelle 2) bildet sich ausschliesslich der Komplextyp A. Sie gehorchen damit der von R. Hüttel und H. Christ [16)] an Olefinen abgeleiteten Regel, dass die H-Atome an sekundären oder tertiären C-Atomen bei der Bildung der Allylkomplexe bevorzugt abgespalten werden.

Aus später zu erörternden Gründen haben wir auch das α-Nitroisobutylen (III) auf sein Komplexbildungsvermögen mit $PdCl_2$ untersucht und festgestellt, dass es imstande ist, einen π-Allylkomplex zu bilden.

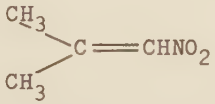
III 

Tabelle 2

π-Allylkomplexe aus ungesättigten Carbonsäuren und ihren Derivaten

Carbonsäure bzw. -derivat	Komplex				
	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Zers.-P.* (°C)	Struk-turtyp	Form-Nr.
Isopropenyl-essigsäure	58		165	A	VII
β,β-Dimethyl-acrylsäure	26		165	A	VII
Δ^4-Isoheptensäure	10	170-178 Sint.	140	A	L
Citronellsäure	7	182 Sint.	140	A	LII
α-Isopropenyl-propionsäure	3	212 Sint.	130-140	B+A	XIIIa
Trimethyl-acrylsäure	13		170	A	XIIIb
α,α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure	60	120-122	100-110	B	XXVII
Isopropenyl-essigsäure-äthylester	56	165-167	168	A	XVIII
β,β-Dimethyl-acrylsäure-methylester	25	174-176	175	A	XXXIX
β,β-Dimethyl-acrylsäure-äthylester	26	167-168	168	A	XVIII
Δ^4-Isoheptensäure-methyl-ester	9	130-134	133	A	LI
Citronellsäure-methyl-ester	5	111-113	120	A	LII
α-Isopropenyl-propionsäure-äthylester	4	40-41	160	B+A	XIIa/b
Trimethyl-acrylsäure-äthylester	15	70-72	135	A	XIIb
Methallyl-cyanid	72	193 Sint.	175-180		XL
α-Isopropenyl-propionsäure-nitril **	26	175 Sint.	165	A	XLI
Trimethyl-acrylsäure-nitril					XLI

* unter Zers.-P. ist der Beginn der Pd-Abscheidung verstanden

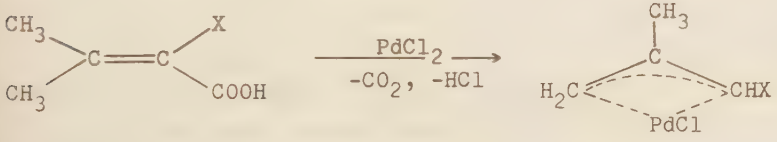
** das eingesetzte Gemisch enthielt 65 % α-Isopropenyl-propion-säure-nitril und 35 % Trimethyl-acrylsäure-nitril laut NMR-Analyse.

3) Darstellung von π-Allylkomplexen aus Malonsäurederivaten unter gleichzeitiger Decarboxylierung

Es ist seit langem bekannt, dass α,β- und β,γ-ungesättigte Malonsäuren wie die gesättigten Malonsäuren leicht decarboxyliert werden können. Z.B. stellte E.J. Corey [29] fest, dass die Decarboxylierung der Isopropyliden-malonsäure in Pyridin bei 111° eintritt. Wir haben gefunden, dass ungesättigte Malonsäuren auch unter der Einwirkung von $PdCl_2$ decarboxyliert werden, und dass sich dieses Verfahren zur Darstellung von Allyl-palladiumchlorid-komplexen eignet.

a) π-Allylkomplexe aus α,β-ungesättigten Malonsäuren

α,β-ungesättigte Malonsäuren bzw. ihre Derivate müssen mit Palladiumchlorid in wässrig-essigsaurer Lösung 6-8 Stdn. auf 100° erwärmt werden, damit nach der Gleichung



π-Allylkomplexe entstehen (Tabelle 3).

Tabelle 3
π-Allylkomplexe aus α,β-unges. Malonsäuren bzw. Derivaten

X			Komplex			
	Reaktionsbedingungen	Ausgesch.Pd (%)	Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Zers.-P. (°C)	Formel Nr.
-COOH	8 Stdn./100°	27	25	-	163	VIII
$-COOC_2H_5$	6 Stdn./100°	24	25	165-168	167	XVIII

b) π-Allylkomplexe aus ß,γ-ungesättigten Malonsäuren

ß,γ-Ungesättigte Malonsäurederivate reagieren bereits bei Raumtemperatur mit $PdCl_2$ in essigsaurer Lösung in 10-60 Minuten praktisch vollständig und ohne Pd-Ausscheidung, wenn in γ-Stellung keine Alkylsubstitution vorhanden ist (R^1 = H). Die ausfallenden zitronengelben Komplexe sind fast immer analysenrein (Tabelle 4a).

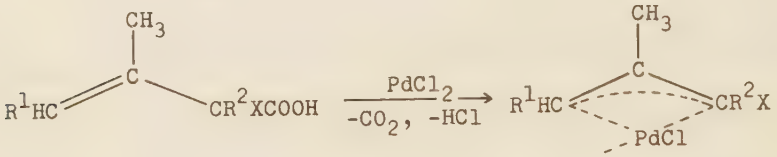


Tabelle 4
π-Allylkomplexe aus ß,γ-unges. Malonsäuren und deren Derivaten

	R^1	R^2	X	Reaktionsbedingungen	Komplex Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Zers.-P. (°C)	Formel Nr.
a)	H	CH_3	-COOH	1 Stde./25°	98	216 Sint.	170	XIIIb
	H	CH_3	$-COOC_2H_5$	"	63	70-72	135	XIIb
	H	CH_3	$-CONH_2$	"	95		194	LIV
	H	CH_3	-CN	"	79	175 Sint.	165	XLI
	H	C_2H_5	$-COOC_2H_5$	"	71	110-112	155-160	XIX
b)	CH_3	CH_3	COOH	10 Stdn./25°	35		170-190	XX
	CH_3	C_2H_5	COOH	"	21		187-200	XXI

Führt man jedoch CH_3 in die γ-Stellung des Malonsäurederivats ein, so resultiert eine Verzögerung, wobei sich beträchtliche Mengen Pd bilden unter entsprechender Verringerung des Komplexausbeute (Tabelle 4b).

4) Die Reaktion cyclischer Malonsäuren und ihrer Derivate mit $PdCl_2$

Bei cyclischen Malonsäurederivaten wurde mit Palladiumchlorid eine Decarboxylierung nicht mehr beobachtet. Dafür tritt häufig starke Palladiumausscheidung auf (Tabelle 5).

Tabelle 5
Umsetzung cyclischer Malonsäurederivate mit $PdCl_2$

Malonsäurederivat	Reaktionsbedingungen	Pd-Aussch. (%)	Komplex Ausb. (%)	Schmp. (°C)	Zers.-P. (°C)	Form. Nr.
Δ^1-Cyclohexenyl-malonsäure	3 Stdn./80°	4	75*	161 Sint.	140-145	XXXIV
Methyl(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäure	2 Stdn./60°	89	-	-	-	
Methyl(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäurediäthylester	2 Stdn./25°	Spur	35	-	120-125	XXXVII
Cyclohexyliden-cyanessigsäure	2 Stdn./100°	52	-	-	-	
Cyclopentyliden-malonsäure	3 Stdn./25°	26	-	-	-	

* Der sich bildende Allylkomplex enthält 1 Mol H_2O/Atom Pd

5) π-Allylkomplex aus Diencarbonsäuren und Derivate

Diolefine können in verschiedener Weise mit $PdCl_2$ reagieren. Nach S.D. Robinson und B.L. Shaw [30] bildet sich aus Butadien 1-Chlormethyl-π-allyl-palladiumchlorid. Mit 2,5-Dimethyl-hexadien-(2,4) erhielten sie einen ungesättigten π-Allyl-palladiumchloridkomplex, wenn sie die Umsetzung in Isopropanol durchführten, einen methoxylhaltigen Allylkomplex dagegen in Methanol. O. Huber [31] setzte Hexadien-(1,4) und 2,5-Dimethyl-

hexadien-(2,4) mit $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure zu hydroxylhaltigen Allylkomplexen um.

Im Gegensatz dazu reagieren cyclische Diene - gleich ob konjugiert oder nicht konjugiert - in der Regel unter Bildung von ungesättigten Allylkomplexen [32].

Wir setzten Linolsäure und ihren Aethylester mit $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure um und erhielten ebenfalls ungesättigte π-Allylkomplexe. Dabei war es nicht möglich, die Lage der Doppelbindung genau festzulegen, da das NMR-Spektrum zu kompliziert ist, um eine Auswertung im einzelnen zu gestatten und für chemische Beweise die verfügbare Substanzmenge zu gering war. Durch das charakteristische UV-Spektrum [30)32)] ist jedoch gesichert, dass die Doppelbindung konjugiert zum Allylsystem ist.

$$-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-$$

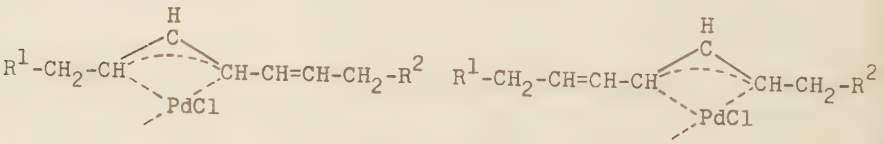


Tabelle 6

π-Allylkomplexe aus Diencarbonsäuren

Olefin	Reaktions-bedingungen	Pd-Aussch. (%)	Ausb.* (%)	Schmp. (°C)	Zers.-P. (°C)	Form. Nr.
Linolsäure	24 Stdn./25°	-	11	113-115	120	LV
Linolsäure-methylester	2-3 Tg./25°	-	10	106-108	120	LVI

* Der grössere Teil des eingesetzten Materials wird durch das $PdCl_2$ zu einer harzartigen Substanz polymerisiert.

IV. Die Eigenschaften der Komplexe

1) Stabilität

a) Durchreaktion und Allylkomplexbildung als Konkurrenzreaktion

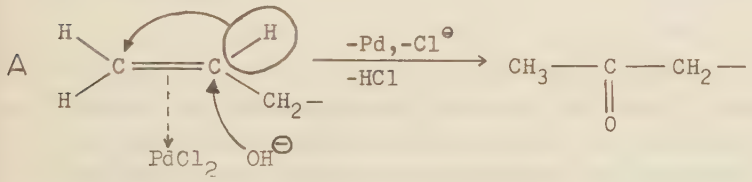
Wie bereits erwähnt, bieten sich nach der Olefinkomplexbildung zwei Möglichkeiten der Weiterreaktion an:

Die "Durchreaktion", die zu einer gesättigten Carbonylverbindung, elementarem Palladium und Chlorwasserstoff führt und

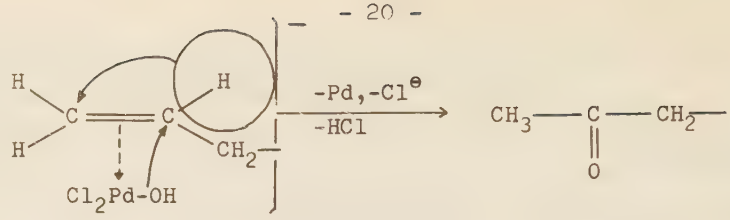
die π-Allylkomplexbildung, die von einer Chlorwasserstoff-Abspaltung begleitet ist.

Meist laufen beide Reaktionen nebeneinander ab. Es ist von Interesse zu wissen, welche chemischen oder physikalischen Einflüsse den einen oder anderen Weg begünstigen.

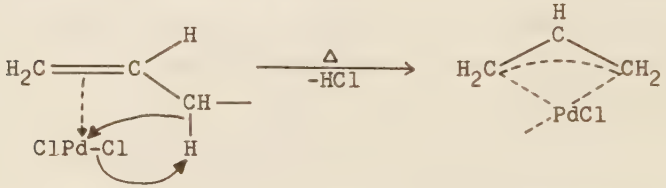
Die Vorstellungen über den Mechanismus der Durchreaktion sind noch nicht völlig ausgereift. Während man ursprünglich einen direkten nucleophilen Angriff eines Hydroxylanions am Olefinkohlenstoff und eine anschliessende Hydridwanderung annahm [33] (A), kommt man immer mehr zu der Auffassung, dass den primären Schritt die Anlagerung eines Hydroxylions am Palladium unter Bildung eines Monohydroxoolefin-metall-komplexes von bestimmter räumlicher Anordnung [34-36] darstellt (B).



Statt OH^- kann natürlich auch H_2O als angreifendes Agens formuliert werden.

B 

Der Uebergang eines Olefinkomplexes in einen π-Allylkomplex bedingt die Abspaltung eines Protons aus der Allylstellung: *



Beide Reaktionen sind in etwas verschiedener Weise temperaturabhängig, wie aus dem genauer untersuchten Beispiel der ß,ß-Dimethyl-acrylsäure (Abb.1) ersichtlich ist, bei dem wir für verschiedene Reaktionstemperaturen Komplexausbeute und ausgeschiedenes Palladium (als Mass für die Durchreaktion) bestimmt haben. Das Kurvenbild zeigt, dass bei niederen Reaktionstemperaturen die Komplexbildung im Vergleich zur Durchreaktion kaum zum Zuge kommt. Bei 100° strebt die Pd-Ausscheidung einem konstanten Wert zu, die Komplexbildung aber nimmt in diesem Bereich stärker zu. Die Abnahme der Ausbeutekurve bei Temperaturen über 130° und das gleichzeitige starke Ansteigen der Pd-Ausscheidung können durch die in diesem Bereich begünstigte Durchreaktion II. Art (Allylkomplex + $PdCl_2$) erklärt werden.

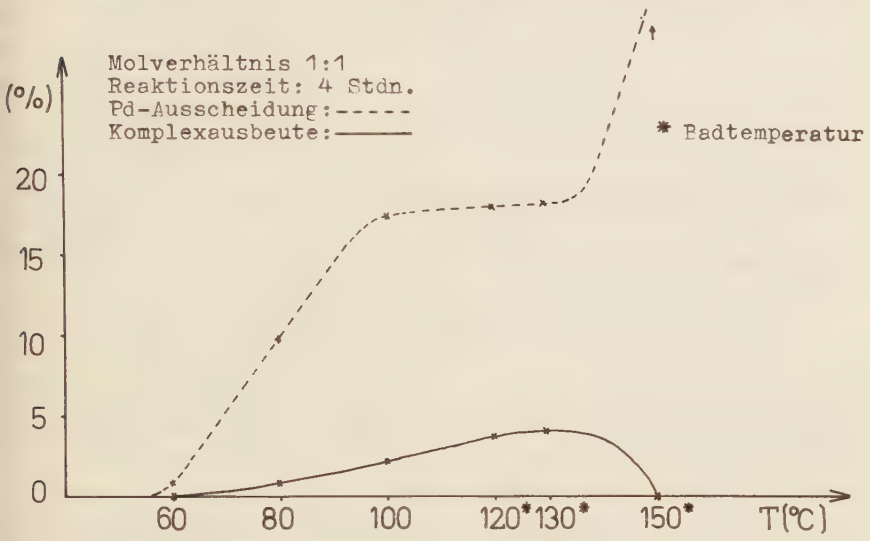
Durch weitere systematische Versuche ähnlicher Art wurde festgestellt, dass bei längerer Versuchsdauer die Komplexausbeute relativ stärker ansteigt als die Pd-Ausscheidung. Die Erhöhung der Olefinkonzentration führt zum selben Ergebnis. Bei ß,ß-Dimethyl-acrylsäure konnte so als optimale Ausbeute an Allylkomplex 27 % erreicht werden.

---

* Da die Allylkomplexbildung nach mehrfachen Beobachtungen in unserem Arbeitskreis nur in Anwesenheit von Wasser eintritt, erscheint es möglich, dass auch sie über einen Hydroxokomplex (vgl. B) verläuft.

Abbildung 1

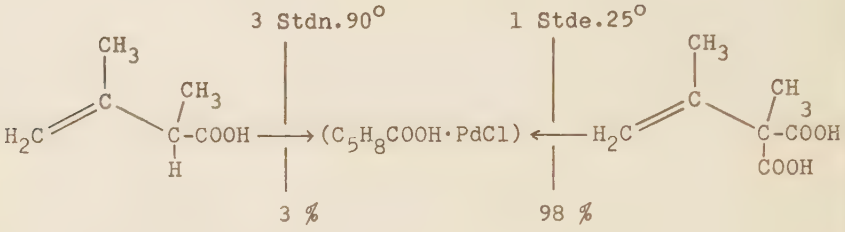
ß,ß-Dimethyl-acrylsäure: Durchreaktion und Allylkomplexausbeute



Die Erkennung des konst. Wertes der Pd-Ausscheidung erweist sich als besonders wichtig für die Synthese der Allylkomplexe ungesättigter Carbonsäuren, die wegen ihrer Schwerlöslichkeit einer nachträglichen Reinigung nicht mehr zugänglich sind. Man trennt am besten nach Beendigung der ersten Phase die heisse Reaktionslösung vom Metall ab und erhält durch weiteres Erhitzen die Allylkomplexe in praktisch analysenreiner Form.

Die sterischen Verhältnisse im Olefin und seinem Komplex haben grossen Einfluss auf die Reaktion. So kann der für die Durchreaktion notwendige nucleophile Angriff eines Hydroxylions sterisch behindert werden. R. Hüttel und H. Christ [26] erklären damit die hohen Ausbeuten an π-Allylkomplex aus stark verzweigten Olefinen. Bei der Umsetzung ß,γ-ungesättigter Malonsäuren ist die Komplexbildung unter Decarboxylierung so begünstigt gegenüber der aus der entsprechenden Monocarbonsäure, dass im ersten Fall die (theoretisch mögliche) Durchreaktion nicht zum Zuge kommt. So liefert z.B. die

α-Isopropenyl-propionsäure (IV) bei 85-80° in 3 Stdn. nur 3 % Allylkomplex unter Abscheidung grosser Mengen Pd (81 %), während die Methyl-isopropenyl-malonsäure (V) bei 25° in 1 Stde. 98 % Allylkomplex ohne Pd-Ausscheidung ergibt.



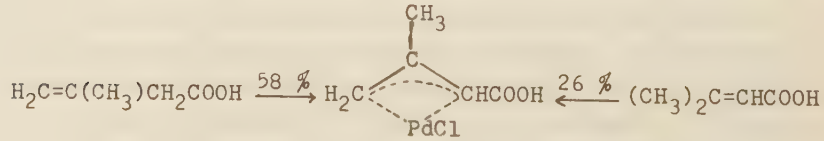
IV V

Umgekehrt kann aber auch die Allylkomplexbildung aus sterischen oder energetischen Gründen erschwert sein, was der Durchreaktion zugute kommt.

Das scheint der Fall zu sein bei der von uns untersuchten Umsetzung von Δ^1-Cyclohexenyl-essigsäure bzw. deren Aethylester, bei der man bereits unter milden Bedingungen eine vollständige Durchreaktion beobachtet.

b) π-Allyl-Komplexe doppelbindungsisomerer Carbonsäuren

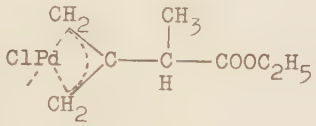
Nach den von H. Christ [26] abgeleiteten Regeln über die Allylkomplexbildung sollte aus Isopropenyl-essigsäure (VI) der gleiche Komplex (VIII) entstehen wie aus ß,ß-Dimethyl-acrylsäure (VII). Der in beiden Fällen sich bildende gelbe, ziemlich stabile Komplex hat tatsächlich die gleiche Konstitution, wie durch IR, NMR, Zersetzungspunkt und Analyse bewiesen wurde.



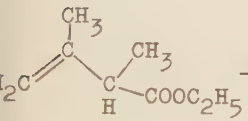
VI VIII VII

Komplex VIII entsteht aus VI unter gleichen Bedingungen in etwa doppelt so hoher Ausbeute wie aus VII. Wir führen das auf die Acidifizierung der α-ständigen H-Atome zurück, während in der ß,ß-Dimethylacrylsäure (VII) ein Proton aus einer Methylgruppe abgespalten werden muß. Vergleicht man damit das Reaktionsverhalten der α-Isopropenyl-propionsäure (IV) und der Trimethylacrylsäure (IX) bzw. deren Äthylester (X u. XI), so findet man, daß jetzt die α,ß-ungesättigte Verbindung den entsprechenden Allylkomplex (XIIIb bzw. XIIb) in höherer Ausbeute liefert als das ß,γ-Olefin. Die NMR-Analyse der aus X erhaltenen Substanz (siehe Formelbild) zeigt, daß diese ein Gemisch aus 26.5 % XIIb und 73.5 % XIIa darstellt. Hier weicht die Reaktion - offenbar aus sterischen Gründen - zum überwiegenden Teil auf das Methyl der Isopropenylgruppe aus (XIIa) obwohl XIIb bevorzugt entstehen sollte.

XIIa:XIIb=73.5:26.5



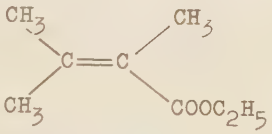
XIIa



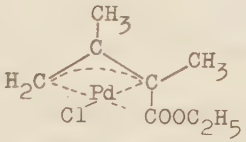
X

4 %*

15 %



IX



XIIb

Die sterische Behinderung der "normalen Allylkomplexbildung, verbunden mit der geringen sterischen Abschirmung der endständigen Doppelbindung, die eine rasche Durchreaktion zur Folge hat, führt also dazu, daß hier die ß,γ-unges. Säure eine hohe Palladiumausscheidung liefert und nur geringe Ausbeute an Allylkomplex. Bei der Trimethylacrylsäure (IX) ist der Olefinkomplex gegen nucleophilen Angriff stark abgeschirmt und, obwohl die Allylkomplexbildung ebenso unter Einbeziehung

einer Methylgruppe ablaufen muss, resultiert hier im Endeffekt eine geringere Palladiumausscheidung und eine höhere Ausbeute an Allylkomplex (Tabelle 7).

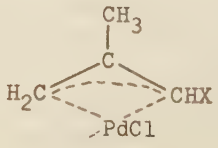
Tabelle 7
Vergleich der Reaktion doppelbindungsisomerer Carbonsäuren bzw. Ester mit $PdCl_2$

Unges. Carbonsäure		Reaktions-* bedingungen	Pd-Aussch. (%)	Komplex Ausb. (%)	Komplex Formel Nr.
VI	$CH_2=C(CH_3)-CH_2-COOH$	6 Stdn./100°	42	58	VIII
VII	$(CH_3)_2C=CH-COOH$	6 Stdn./100°	50	26	VIII
X	$CH_2=C(CH_3)-CH(CH_3)-COOC_2H_5$	2 Stdn./100°	36	4	XIIa+b
XI	$(CH_3)_2C=C(CH_3)-COOC_2H_5$	6 Stdn./100°	17	15	XIIb
IV	$CH_2=C(CH_3)-CH(CH_3)-COOH$	3 Stdn./85-90°	81	3	XIIIa+b
IX	$(CH_3)_2C=C(CH_3)-COOH$	3 Stdn./100°	70	13	XIIIb

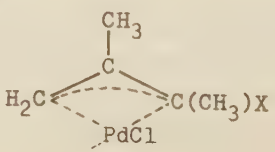
* Molverhältnis $PdCl_2$:Olefin = 1:2

c) Der Einfluss elektronenanziehender Gruppen auf Komplexstabilität und Komplexbildung

In Tabelle 8 werden einige π-Allyl-palladiumchlorid-komplexe der allgemeinen Form A und B einander gegenübergestellt. A enthält die Ausbeuten für die Darstellung der Komplexe aus α,ß- und ß,γ-ungesättigten Monocarbonsäuren (Tabelle 2). Die Verbindungen der Reihe B wurden über die Decarboxylierung der ß,γ-ungesättigten Malonsäurederivate (Tabelle 4) erhalten.



A



B

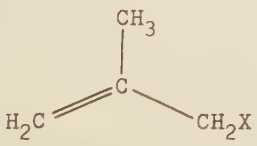
Tabelle 8
Einfluss des -I-Effekts auf Bildung und Stabilität der Allylkomplexe

	X	Zers.-P. (°C)	Ausbeuten (%) α,ß	ß,γ	Formel Nr.
A	$-COOC_2H_5$	168	26	56	XVIII
	-COOH	165	26	58	VIII
	-CN	175-180	*	72	XL
	$-NO_2$	180-190	12	*	LVIII
B	$-CONH_2$	194		95	
	$-COOC_2H_5$	135		63	XIIb
	-COOH	170		98	XIIIb
	-CN	165-175		79	XLI

* nicht untersucht

Als grobes Mass für die Komplexstabilität kann die Zersetzungstemperatur angesehen werden.** Man sieht, dass in der Reihe A die Komplexstabilität in der Reihenfolge zunehmenden negativen induktiven Effekts ($-CONH_2$ < -COOR < -COOH < -CN < $-NO_2$) grösser wird; das darf man wohl auf die Stabilisierung des Allylanions durch den Substituenten zurückzuführen.

Auch die Ausbeuten bei der Darstellung aus den ß,γ-ungesättigten Olefinderivaten



** Unter Zersetzungstemperatur sei der Beginn der Pd-Ausscheidung verstanden, der sich in der Schwarzfärbung der Substanz anzeigt. Das Erkennen des Verfärbungsbeginnes ist meist auf 2-3° reproduzierbar, in einigen Fällen jedoch wesentlich unsicherer.

nehmen in der angegebenen Reihenfolge zu, wahrscheinlich weil die Abspaltung des Protons von dem den Substituenten X tragenden C-Atom hier besonders leicht möglich ist.
Für die Gruppe B, die - da sie durch Decarboxylierung entsteht - keine Protonenabspaltung erleidet, lässt sich kein systematischer Gang der Ausbeuten erkennen. Das gleiche trifft für die Stabilität zu; vermutlich spielen hier sterische Gründe eine Rolle, da eines der endständigen Allyl-C-Atome doppelt substituiert ist.

d) Komplexstabilität und Komplexbildung in Abhängigkeit vom Abstand der Olefinbindung von der Carboxylgruppe

R. Hüttel und H. Christ [16] haben gefunden, dass bei den offenkettigen und verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffen die Ausbeute an Allylkomplex und ihre Stabilität mit zunehmendem Molekulargewicht abnehmen. Dasselbe gilt auch für die Allylkomplexe aus ungesättigten Carbonsäuren und ihren Estern wie Tabelle 9 zeigt. J. Tsuji [2] machte eine ähnliche Beobachtung an unverzweigten Allylkomplexen. Er fand, dass Bis(1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) einen Schmelzpunkt von 141-143° besitzt, Bis(3-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) sich aber schon bei 140° zersetzt. Natürlich ist für Ausbeute und Komplexstabilität auch die Stellung der Carboxylgruppe zur Doppelbindung bzw. dem Allylsystem wichtig.

Tabelle 9
Einfluss des Abstandes der Doppelbindung von der Carboxylgruppe auf Komplexbildung und Komplexstabilität

Carbonsäure bzw. -methylester		Schmp. (°C)	Zers.-P. (°C)	Ausb. (%)	Formel Nr.
VII	$(CH_3)_2C{=}CH\text{-}COOH$		165	26	VIII
	$\text{-}COOCH_3$	174-176	175	25	XXXIX
XVI	$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2COOH$		140	10	L
	$\text{-}COOCH_3$	130-134	133	9	LI
XVII	$(CH_3)_2C{=}CHCH_2CH_2CH(CH_3)CH_2COOH$		140	7	LII
	$\text{-}COOCH_3$	111	120	5	LIII

Während z.B. 2-Methyl-buten-(1) (XIV) und 2-Methyl-buten-(2) (XV) [16] zwar den gleichen Komplex liefern, aber in stark verschiedener Ausbeute (32 und 64 %), ist es bei den beiden isomeren Säuren mit der gleichen Kohlenstoffzahl (VI und VII) umgekehrt (Tabelle 10).

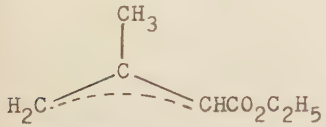
Tabelle 10

VI	$CH_2=C(CH_3)CH_2COOH$	Zers.-P. 165°	Ausbeute: 58 %
XIV	$CH_2=C(CH_3)CH_2CH_3$	137-138°	32 %
VII	$(CH_3)_2C=CHCOOH$	165°	26 %
XV	$(CH_3)_2C=CHCH_3$	137-138°	64 %

Bei zunehmender Entfernung der Doppelbindung von der Carboxylgruppe verschwindet natürlich diese Beeinflussung allmählich und die ungesättigte Säure gleicht sich in ihrem Verhalten immer mehr dem Olefin an (Tabelle 9).

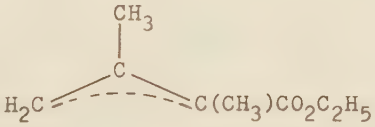
e) Der Einfluss der Verzweigung auf Komplexbildung und Stabilität

Zunehmende einseitige Substitution am Allylsystem vermindert bei unseren Substanzen die Beständigkeit des Komplexes, wie das folgende Beispiel zeigt.



XVIII

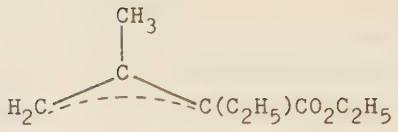
Zers.-P. 168°
unter Schmelzen



XIIb

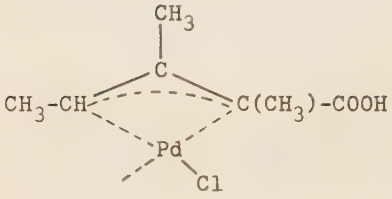
Zers.-P. 135°
Schmp. 70-72°

Die Zunahme der Beständigkeit bei Ersatz der CH_3- durch die C_2H_5-Gruppe wird durch den Vergleich von XIX mit XIIb und das Paar XX/XXI belegt:



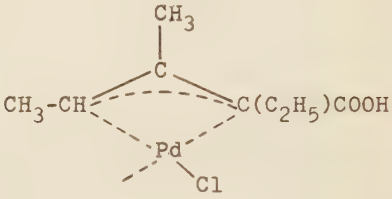
XIX

Zers.-P. 155°
Schmp. 110°



XX

Zers.-P. 171°



XXI

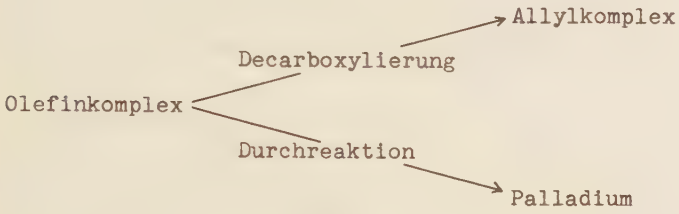
Zers.-P. 187°

Sie macht es wahrscheinlich, dass es sich bei der Beständigkeit um eine Kombination sterischer und elektronischer Einflüsse handelt. Die Unterschiede der Zersetzungspunkte sind jedoch zu gering, um einen endgültigen Schluss zu erlauben. Zunehmende zweiseitige Substitution am Allylsystem (also an beiden Enden) vermindert zwar nicht die Stabilität des Allylkomplexes, führt aber bei der Darstellung zur erhöhten Durchreaktion und damit zu Verminderung der Ausbeute (Tabelle 11).

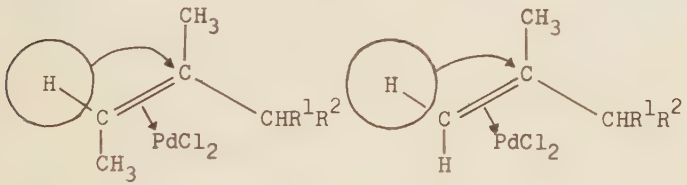
Tabelle 11
Pd-Abscheidung in Abhängigkeit von der Verzweigung der Olefin-Carbonsäure

Carbonsäure		Reaktionsbeding.(°C)	Pd-Aussch. (%)
VI	$H_2C=C(CH_3)-CH_2-COOH$	6 Stdn./100°	42
XXII	$C_2H_5-HC=C(CH_3)-CH_2-COOH$	1 Stde./25°	100
V	$H_2C=C(CH_3)-C(CH_3)(-COOH)_2$	3 Stdn./25° 1 Stde./60°	0
XXIII	$CH_3-CH=C(CH_3)-C(CH_3)(-COOH)_2$	2 Stdn./25° 1 Stde./60°	38

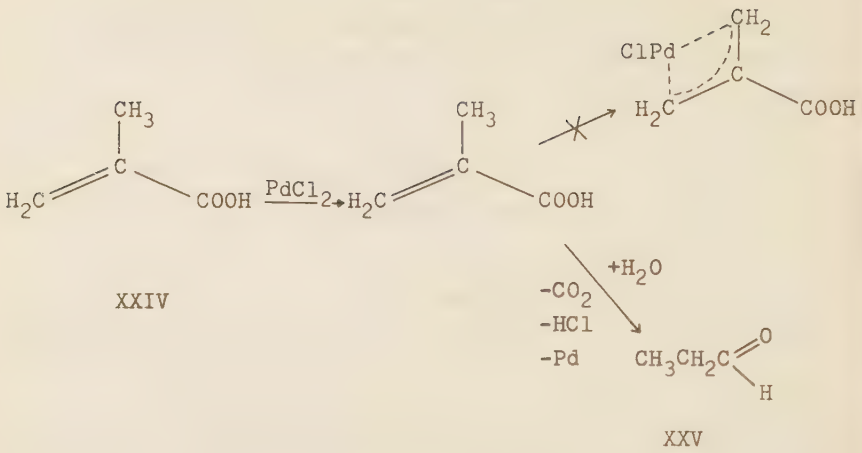
Das unterschiedliche Verhalten der Säuren V und XXIII belegt, dass auch die unter Decarboxylierung verlaufende Bildung eines Allylkomplexes in Konkurrenz zur Durchreaktion steht:



Die Erscheinung erklärt sich durch eine Beschleunigung der Durchreaktion des primär gebildeten Olefin-palladiumchloridkomplexes, so dass sie in ihrer Konkurrenz zur Allylkomplexbildung stärker zum Zuge kommt. Die zum Ablauf der Durchreaktion notwendige Hydridwanderung wird im Olefinkomplex (A) schneller verlaufen als in (B).

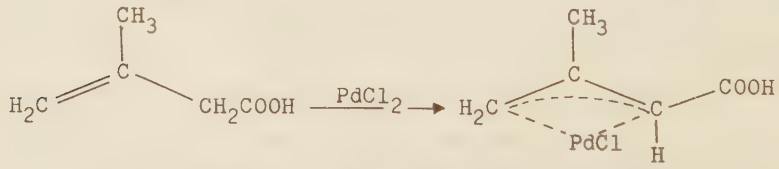


Gehen wir nun zur Diskussion des Substituenteneinflusses am mittleren Allylkohlenstoff über! Methacrylsäure (XXIV) gibt schon bei Raumtemperatur eine Abscheidung von Palladium. Das hauptsächliche Durchreaktionsprodukt ist Propionaldehyd (XXV) [1], ein Allylkomplex wird nicht gebildet.



XXIV XXV

Das 2-ständige Carboxyl verhindert also die Bildung eines Allylkomplexes. Rückt man die Carboxylgruppe um ein CH_2 von dem mittelständigen Allylkohlenstoff ab, geht man also zur Isopropenyl-essigsäure (VI) über, so verringert sich die Pd-Abscheidung unter vergleichbaren Bedingungen stark, weil jetzt die Bildung eines Allylkomplexes (VIII), wie bereits begründet, bevorzugt wird.

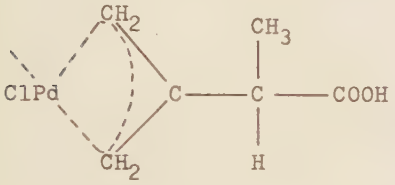


VI VIII

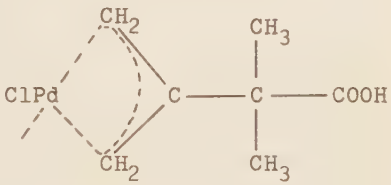
Geht man zur α-Isopropenyl-propionsäure (IV) über, so wird durch die doppelte Substitution die Bildung eines Allylkomplexes nach diesem C-Atom erschwert (vgl. Seite 23) und die Durchreaktion tritt nun wieder in den Vordergrund.

Führt man am gleichen Kohlenstoffatom eine weitere Methylgruppe ein, d.h. setzt man die α,α-Dimethyl-isopropenyl-essigsäure (XXVI) mit $PdCl_2$ um, so erhält man nun überhaupt kein Palladium mehr, dafür in 60 % Ausbeute einen Allyl-

komplex (XXVII). Man muss diesen Effekt als eine sterische Hinderung durch den grossen Substituenten am mittleren Allyl-C-Atom gegenüber dem angreifenden nucleophilen Agens deuten.
Die Stabilität der vergleichbaren Allylkomplexe aus dieser Reihe nimmt mit zunehmender Grösse des Substituenten am mittleren Allyl-C-Atom ab.



XIIIa
Zers.-P. 130-140°



XXVII
Zers.-P. 100-110°

Die angeführten Ergebnisse ermöglichen nun auch das Verständnis der Versuchsergebnisse, die bei der Umsetzung der folgenden Olefincarbonsäuren erhalten wurden:

Methacrylsäure	$H_2C=C(CH_3)-COOH$
Itaconsäure	$H_2C=C(COOH)-CH_2-COOH$
Mesaconsäure	$HOOC-C(CH_3)=CH-COOH$ (trans)
Citraconsäure	$HOOC-C(CH_3)=CH-COOH$ (cis)
Tiglinsäure	$CH_3-CH=C(CH_3)-COOH$

In diesen Fällen (Tabelle 12) konnte trotz vieler Versuche kein Allylkomplex isoliert werden. Das cis/trans-Isomerenpaar Mesacon- und Citraconsäure sowie die Tiglinsäure sind an der Doppelbindung 3-fach substituiert. Diese Verbindungen reagieren bei Raumtemperatur überhaupt nicht mit $PdCl_2$, bei höheren Reaktionstemperaturen tritt Pd-Ausscheidung ein, wobei z.B. die Tiglinsäure Methyl-äthyl-keton [1] liefert.
Methacrylsäure und Itaconsäure als einseitig 2-fach substituierte Aethylenderivate reagieren schon bei Raumtemperatur mit Palladiumchlorid unter Pd-Ausscheidung. Es kommt daher

nicht zur Bildung eines Allylkomplexes, weil sie (mit Ausnahme der Itaconsäure) kein leicht abspaltbares, zum Carboxyl α-ständiges Wasserstoffatom besitzen.

Tabelle 12
Umsetzung weiterer Olefincarbonsäuren mit $PdCl_2$

Olefincarbonsäure	Reaktionsbedingungen	Pd-Aussch.(%)
Methacrylsäure	5 Stdn./25°	15
Citraconsäure	5 Stdn./25°	Spur
Mesaconsäure	1 Stde./25°	0
Itaconsäure	15 Min./25°	100
Tiglinsäure	1 Stde./25° 4½Stdn./100°	0 49

f) Zum Mechanismus der π-Allylkomplexbildung durch Decarboxylierung ungesättigter Malonsäuren

Um einen näheren Einblick in den Mechanismus der Decarboxylierung zu erhalten, sei zunächst das Reaktionsverhalten der folgenden drei Säuren verglichen, die den gleichen Allylkomplex ergeben, die zwei ersten unter Protonenabspaltung, die letzte unter Decarboxylierung.

Tabelle 13

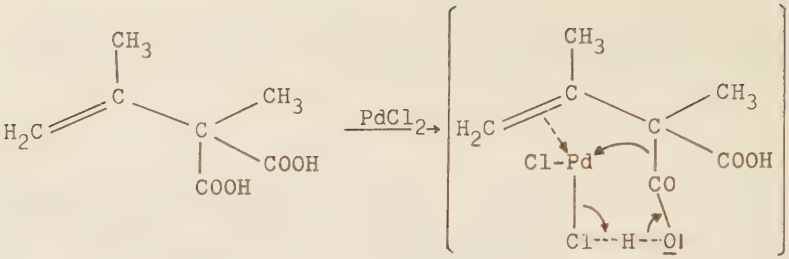
Carbonsäure	Reakt. temp.(°C)	Reakt. zeit (h)	Pd-Aussch. (%)	Allylkomplex-ausbeute (%)
Isopropenyl-essigsäure (VI)	100	6	42	58
ß,ß-Dimethyl-acrylsäure (VII)	100	6	50	26
Isopropyliden-malonsäure (XXIX)	100	6	27	18
"	100	8	27	25

In Tabelle 14 sind die Umsetzungen von α-Isopropenyl-propionsäure, Trimethyl-acrylsäure und Methyl-isopropenyl-malonsäure einander gegenübergestellt.

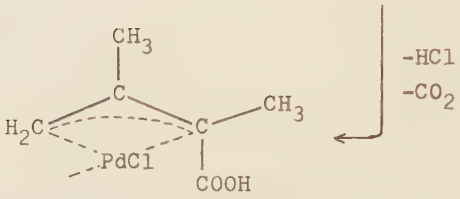
Tabelle 14

Carbonsäure	Reakt. temp.(°C)	Reakt. zeit (h)	Pd-Aussch. (%)	Allylkomplex-ausbeute (%)
α-Isopropenyl-propionsäure (IV)	85-90	3	81	3
Trimethyl-acrylsäure (IX)	100	3	70	13
Methyl-isopropenyl-malonsäure (V)	25	0,5-0,75	0	98

Betrachtet man zunächst die Beispiele mit Decarboxylierung in den vorstehenden Tabellen, so sieht man, dass die α,β-ungesättigte Isopropyliden-malonsäure (XXIX) wesentlich langsamer reagiert als die β,γ-ungesättigte Methyl-isopropenyl-malonsäure (V). Die Decarboxylierung kann nicht auf der Stufe der freien Carbonsäure erfolgen. Denn das Decarboxylierungsprodukt der Methyl-isopropenyl-malonsäure (V), die α-Isopropenyl-propionsäure (IV) liefert ein Gemisch zweier Allylkomplexe (vgl. Seite 23), während das Malonsäurederivat einen einheitlichen Komplex bildet. Beweiskräftiger noch ist die Tatsache, dass die α-Isopropenyl-propionsäure (IV) und auch die Trimethyl-acrylsäure (IX) bei der Reaktionstemperatur, bei der das Malonsäurederivat (V) nahezu quantitativ den Allylkomplex (XIIIb) bildet, überhaupt noch nicht sichtbar mit $PdCl_2$ reagieren. Man wird annehmen müssen, dass die Decarboxylierung z.B. von V auf der Stufe des Olefinkomplexes (XXVIII) verläuft, eventuell unter synchroner Bildung des Allylkomplexes (XIIIb).



V XXVIII *

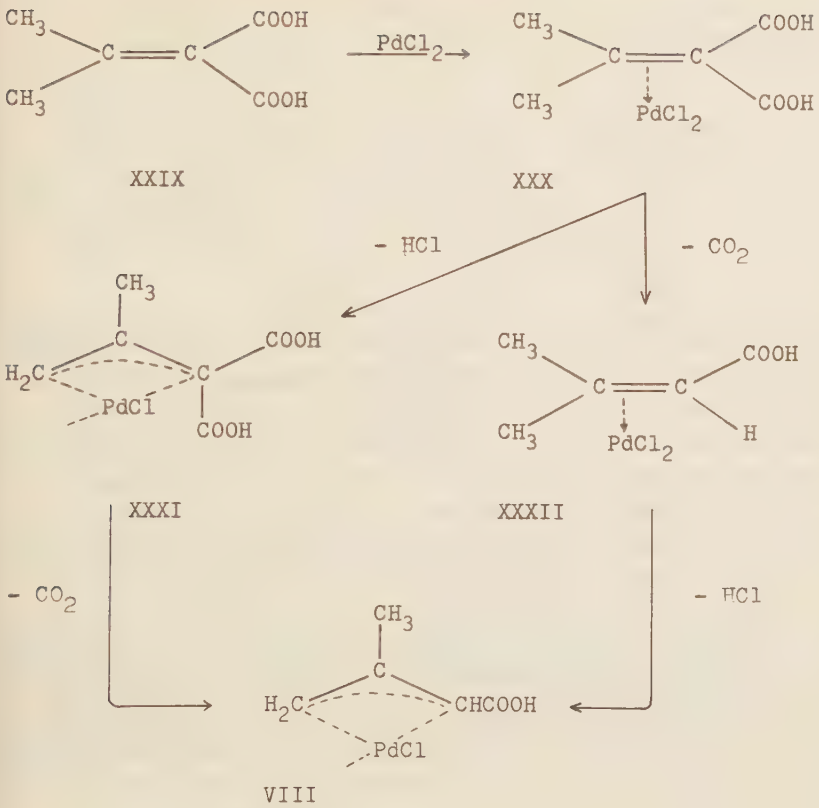


XIIIb

α,ß-ungesättigte Malonsäuren benötigen zur Decarboxylierung energischere Bedingungen als die ß,γ-ungesättigten. J. Corey [29] hat eine basenkatalysierte Doppelbindungsisomerisierung in die ß,γ-Form postuliert. In unserem Fall liegt die Annahme einer durch $PdCl_2$ katalysierten Umlagerung nahe [37]. Diese verläuft aber über einen Allylkomplex [38], d.h. hier würde die CO_2-Abspaltung an dem schon gebildeten Allylkomplex (XXXI) eintreten. Wegen der vierfachen Substitution an der Doppelbindung bedarf die Reaktion höherer Temperatur, und da zur Allylkomplexbildung ein nicht begünstigtes Proton eliminiert werden muss, bleibt Zeit für die konkurrierende Durchreaktion, die sich in einer erheblichen Pd-Abscheidung anzeigt.

---

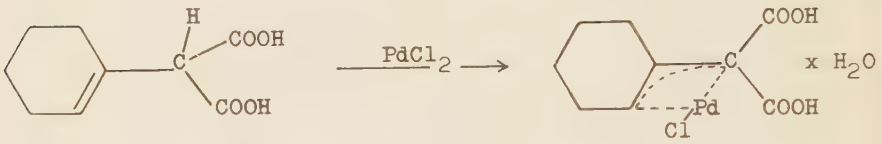
* Auch hier haben wir beobachtet, dass zum Eintritt der Reaktion die Anwesenheit von Wasser notwendig ist (vgl. Seite 20).



Zur Nachprüfung dieser Hypothese wäre es interessant, das Verhalten der Isopropenyl-malonsäure gegen $PdCl_2$ zu studieren. Leider ist diese Säure nicht literaturbekannt und eigene Versuche zu ihrer Darstellung haben stets unter Doppelbindungsisomerisierung zu Isopropyliden-malonsäure geführt.

In der Δ^1-Cyclohexenyl-malonsäure (XXXIII) ist jedoch das Strukturbild der Isopropenyl-malonsäure fixiert. Sie sollte daher, wenn unsere Hypothese zutrifft, einen Formel VIII analogen, decarboxylierten Allylkomplex liefern. Ueberraschenderweise entsteht aber in 3 Stdn. bei 80° in 75 % Ausbeute ein Allylkomplex (XXXIV), in dem beide Carboxylgruppen erhalten geblieben sind. Aus dem NMR-Spektrum und

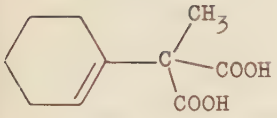
dem Analysenergebnis erfährt man, daß die Verbindung noch 1 Mol H_2O pro Atom Pd enthält.



XXXIII XXXIV

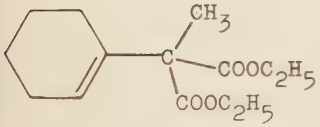
Die Abscheidung von 4 % Pd während der Reaktion dürfte dadurch erklärt werden, daß die Δ^1-Cyclohexenyl-malonsäure noch einen geringen Anteil der doppelbindungsisomeren Cyclohexyliden-malonsäure enthielt. Diese sollte, wie die Umsetzung der Cyclopentyliden-malonsäure und der Cyclohexyliden-cyanessigsäure zeigt, rasch unter Pd-Abscheidung durchreagieren (Tabelle 5). Aus dem Verhalten der Cyclohexenyl-malonsäure (XXXIII) müssen wir also den Schluß ziehen, daß die Decarboxylierung von XXIX wahrscheinlich auf der Stufe des Olefinkomlexes XXX (zu XXXII) eintritt (Seite 35). Ein weiteres Argument für diesen Reaktionsweg ergibt sich, wenn man berücksichtigt, daß die annähernd gleichen syn/anti-Isomerenverhältnisse der Allylkomplexe aus ß,ß-Dimethylacrylsäure (VII) bzw. Isopropylidenmalonsäure (XXIX) für einen gemeinsamen produktbildenden Übergangszustand sprechen, wofür nur XXXII (Seite 35) in Frage kommt.

Wie empfindlich die Konkurrenz Durchreaktion/Allylkomplexbildung schon auf geringe Strukturänderungen anspricht, stellten wir fest, als wir das Verhalten der Methyl-(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäure (XXXV) untersuchten. Als Analogon der Methyl-isopropenyl-malonsäure (V) erwarteten wir eine quantitative Decarboxylierung zu dem Formel XIIIb analogen Allylkomplex. Wir erhielten davon jedoch keine Spur, sondern beobachteten eine fast vollständige Pd-Abscheidung (Tab.5). Offenbar hat hier die rasch erfolgende Durchreaktion im Sechsring der "exocyclischen" decarboxylierenden Allylkomplexbildung den Rang abgelaufen. Dafür spricht, daß der Methyl-(Δ^1-cyclohexenyl)-malonester (XXXVI) unter vergleichbaren Bedingungen immerhin 35 % des "endocyclischen" Allylkomplexes (XXXVII) liefert. Diese Befunde beleuchten, wie wenig gesichert die theoretische Erfassung der strukturellen Einflüsse noch ist.

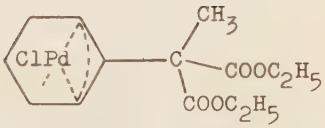


$\xrightarrow[RT]{PdCl_2}$ Pd-Abscheidung (89 %)

XXXV



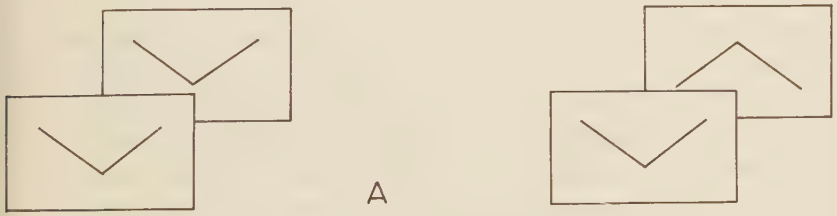
$\xrightarrow[RT]{PdCl_2}$



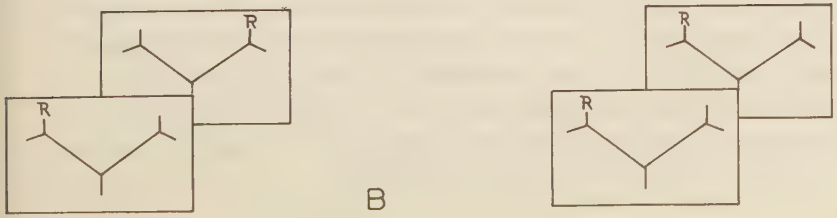
XXXVI XXXVII

2) Isomerie der Allylkomplexe

Bei den Allyl-palladiumchlorid-komplexen hat man bisher Isomeriefälle, die auf die verschiedene Lage der beiden Allylliganden relativ zueinander (etwa entsprechend den Bildern A und B) zurückgeführt werden müssen, nicht beobachtet.

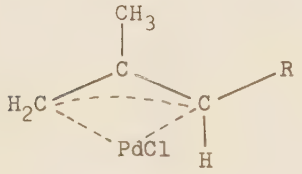


A

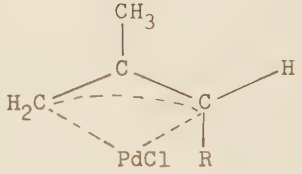


B

Dagegen hat man eine Isomerie, die durch die Aufhebung der freien Drehbarkeit um die CC-Bindungen der Allylgruppe verursacht wird (vgl. J.D. Roberts und J.E. Norlander [39]), mit Hilfe der NMR-Spektren finden können. E.J. Lanpher [13] machte erstmals auf die Möglichkeit einer solchen Isomerie aufmerksam. Je nach der Stellung eines endständigen Substituenten R zum Wasserstoff (oder einer anderen Gruppe) am mittleren Allyl-C-Atom charakterisiert man die beiden Formen durch "syn" oder "anti".



"syn"



"anti"

H.B. Jonassen [11] hat am Beispiel des Methallyl-cobalt-tricarbonyls diesen Isomeriefall erstmals experimentell aufgefunden. Das Isomerenverhältnis ist thermisch beeinflussbar [40]. R. Hüttel und H. Christ [16] haben bei Allyl-palladiumchloridkomplexen keine Anzeichen für diese Isomerie finden können. Sie interpretierten die NMR-Spektren ihrer Substanzen mit dem Vorliegen der anti-Form.

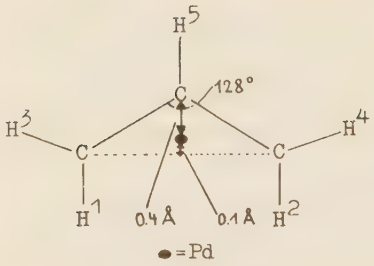
Dagegen haben R. Hüttel und H. Dietl [32] beim Allylkomplex aus Cyclododecen aus den NMR-Spektren erstmalig das Vorliegen von cis- und trans-Formen abgeleitet. Auch im Komplexgemisch aus α,ß-Dimethylstyrol und $PdCl_2$ liegen syn- und anti-Formen vor [41].

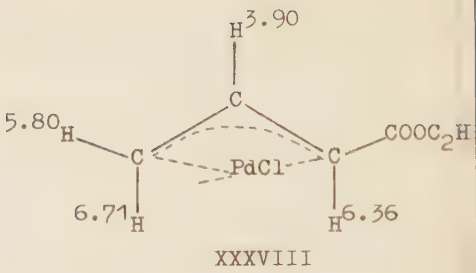
Die Mehrzahl unserer Allylkomplexe ist NMR-spektroskopisch ebenfalls einheitlich. Sie leiten sich von der anti-Form ab. Nur in 3 Fällen, dem Bis(1-carboxy-2-methyl-π-allyl-palladiumchlorid) (VIII) und seinem Methyl- (XXXVII) und Aethylester (XVIII) erfordern die NMR-Spektren die Erklärung, dass sie sich zu etwa 66 % aus der syn-Form und 34 % aus der anti-Form zusammensetzen, und zwar unabhängig von der Herstellungsmethode (z.B. aus ß,ß-Dimethyl-acrylsäure, Isopropenyl-essig-

säure oder Isopropyliden-malonsäure). Diese Tatsache macht es wahrscheinlich, dass das angegebene Isomerenverhältnis thermodynamisch bedingt ist. Beim Erhitzen auf 100° in Nitrobenzol konnten wir allerdings das Isomerenverhältnis nicht beeinflussen. Es ist keineswegs klar, warum nur in diesem einen Fall die erwähnte Isomerie auftritt, in allen anderen Fällen, z.B. bei dem Methylhomologen Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIIb), jedoch nicht beobachtet werden kann. Man sollte sie auch in diesen Fällen durch eine Verschiebung bzw. Verdoppelung des Signals für das mittelständige CH_3 mit Sicherheit erkennen können. Denn es hat sich erwiesen, dass dieses Signal der 2-ständigen Methylgruppe zwischen 7,75 - 7,92τ bei den anti-Formen, jedoch zwischen 7,47 und 7,67τ bei den syn-Formen auftritt (vgl. Seite 44).

3) Die NMR-Spektren der π-Allylkomplexe

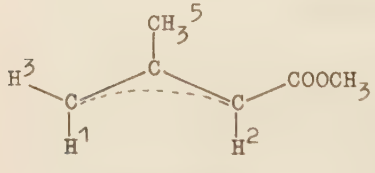
Die Kernresonanzspektroskopie hat sich bei der Strukturaufklärung der π-Allylkomplexe des Palladiums bewährt. Es gelingt meist, zwischen zwei möglichen Allyl-Strukturen zu unterscheiden, wenn man, was leider nicht immer der Fall ist, ein geeignetes Lösungsmittel zur Verfügung hat. Durch Röntgenstrukturanalyse [21)22)] weiss man, dass die drei Allyl-C-Atome einen Winkel von 128 Grad bilden und (S.40) das Palladiumatom sich nicht genau senkrecht unter dem mittleren Allyl-C-Atom befindet. Daraus folgt, dass der Abstand der beiden endständigen Wasserstoffatome H^1 und H^3 vom Palladium nicht gleich ist. Die dadurch bedingte unterschiedliche diamagnetische Abschirmung durch das Metall hat zwei voneinander unabhängige Signale zur Folge. Bessere Abschirmung der anti-Protonen H^1 und H^2 bedingt somit eine Verschiebung ihrer Resonanzsignale nach grösseren τ-Werten [30)]. Entsprechende Annahmen finden sich auch bei J. Tsuji, S. Imamura und J. Kiji [2)], denen es zum ersten Mal gelang, den π-Allyl-palladiumchloridkomplex eines ungesättigten Esters (XXXVIII) darzustellen.





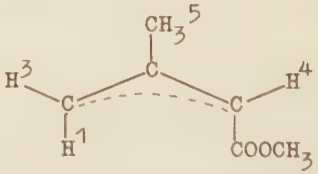
XXXVIII

Wir nahmen die NMR-Spektren einer Reihe von substituierten π-Allylkomplexen mit elektronenanziehenden Gruppen auf. Einige allgemeine Überlegungen über die Lage der Resonanzsignale erleichtern die Auswertung der Spektren und seien am Beispiel des Bis(2-methyl-1-carbomethoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XXXIX) erläutert.



"syn"-Form

XXXIXa



"anti"-Form

XXXIXb

In Analogie zu den bisherigen Gepflogenheiten soll die Form, in der der Substituent in cis-Stellung zur Methylgruppe am mittleren C-Atom steht, mit "syn" bezeichnet werden. Da H^1 und H^2 infolge ihrer besseren Abschirmung höhere τ-Werte besitzen, H^2 aber noch durch den negativen induktiven Effekt der benachbarten Estergruppe beeinflußt wird, der eine entgegengesetzte Verschiebung des Signals bewirkt, muß H^1 den höchsten τ-Wert aufweisen. Bei der Frage nach der Stellung von H^2 und H^3 zueinander sind die zwei Fälle zu diskutieren, in denen die durch den negativen induktiven Effekt bewirkte absolute Verschiebung größer oder kleiner ist, als die durch die Palladiumabschirmung verursachte.

Für die "syn"-Form ergibt sich somit:

1. $|\Delta\tau_{iEff.}| \geqq |\Delta\tau(1\text{-}3)|$ $\quad \tau_H{}^2 \leqq \tau_H{}^3 < \tau_H{}^1$

2. $|\Delta\tau_{iEff.}| < |\Delta\tau(1\text{-}3)|$ $\quad \tau_H{}^3 < \tau_H{}^2 < \tau_H{}^1$

$\tau_{iEff.}$ = durch den induktiven Effekt der Gruppe R^4 bzw. R^2 bewirkte Verschiebung des H^2 bzw. H^1-Signals im NMR-Spektrum.

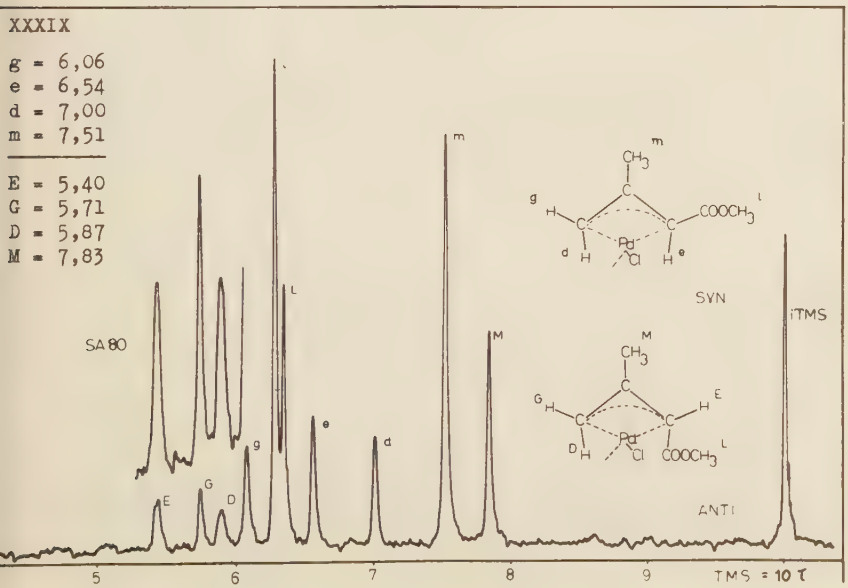
In der anti-Form besitzt H^1 wieder den höchsten τ-Wert. Die Reihenfolge der Signale ist zwangsläufig festgelegt:

$$\tau_H{}^4 < \tau_H{}^3 < \tau_H{}^1$$

Bei XXXIX findet man nun zwei aus je 3 Signalen bestehende Gruppen, die auf Grund des Intensitätsverhältnisses 66:34 leicht unterschieden werden können. Dabei sind die stärkeren Signale der syn-Form in folgender Weise zuzuordnen:

Abbildung 2

NMR-Spektrum des Bis(2-methyl-1-carbomethoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XXXIX)



$|\Delta\tau(1\text{-}3)|$, der absolute Betrag der durch die unterschiedliche Abschirmung des Palladiums bewirkten Verschiebung des Signals von H^1 zeigt keine Abhängigkeit von den elektronenanziehenden Eigenschaften des Substituenten, ist aber in der syn-Form der Komplexe wesentlich grösser. Diese Ergebnisse sind aus Tabelle 16 ersichtlich.

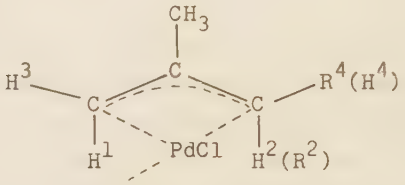
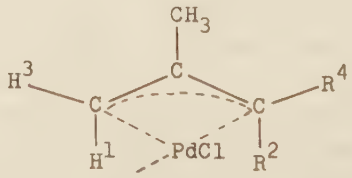


Tabelle 16

R^4 bzw. R^2	syn $\lvert\Delta\tau(1\text{-}3)\rvert$	anti $\lvert\Delta\tau(1\text{-}3)\rvert$
-COOH	0,92	0,11 *
$-COOCH_3$	0,94	0,16
$-COOC_2H_5$	0,94	0,14

Wird aber in den anti-Verbindungen H^4 gegen Alkylgruppen wie z.B. eine Methyl- oder Aethylgruppe ausgetauscht, so findet man, dass der Absolutbetrag $|\Delta\tau(1\text{-}3)|$ von den Substituenten R^2 und R^4 abhängig wird (Tabelle 17).



* Dieser Komplex konnte nur in $NaOD/D_2O$ als Lösungsmittel vermessen werden, die Lage des Signals war deshalb nur mit beschränkter Genauigkeit feststellbar.

Tabelle 17

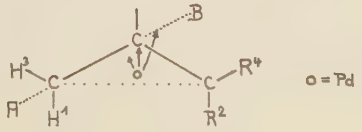
R^2	R^4	anti $\lvert\Delta\tau(1\text{-}3)\rvert$
-CN	$-CH_3$	0.53
-COOH	"	0.33
$-COOC_2H_5$	"	0
$-COOC_2H_5$	$-C_2H_5$	0.12

Zur Erklärung dieser Beobachtungen dürfte eine Vielzahl von Gründen verantwortlich sein, die in Veränderungen der Pd-Allylbindung oder des CC-Abstandes, in sterischen Hinderungen oder Verdrillungen und in elektronischen Einflüssen zu suchen sind. Eine endgültige Entscheidung kann auf Grund des spärlichen Materials jedoch noch nicht erfolgen.

Ein Austausch der Liganden am Palladium bewirkt keine Änderung der Abschirmungsdifferenz, wie wir durch Aufnahme der NMR-Spektren der bromverbrückten Komplexe Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumbromid)(LXI) und Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumbromid)(LX) feststellen konnten.

Sterische Hinderung des Zentralatoms und dessen daraus resultierende Verschiebung relativ zum Allylsystem sollte eine Änderung der Abschirmungsdifferenz nach sich ziehen. Wie aus Tabelle 17 hervorgeht, ist der Betrag $\lvert\Delta\tau(1\text{-}3)\rvert$ bei den anti-Verbindungen deutlich von dem Verhältnis der Größen von R^2 zu R^4 abhängig. Das Metallatom im Komplex $(C_3H_5PdCl)_2$ befindet sich nicht unter dem mittleren Allyl-C-Atom (Seite 12 u. 40), sondern ist in seiner Ebene um 0.4 Å in Richtung der Projektion der Verbindungslinie der beiden endständigen Allyl-C-Atome verschoben. Es besteht die Möglichkeit, daß die sterischen und elektronischen Einflüsse der Substituenten eine Verschiebung des Metalls in seiner Ebene in Richtung der Projektion der Achse AB (Skizze Seite 43) bewirken. Dies bedeutet aber Verminderung der Abschirmung von H^1 und Erhöhung der von H^3, d.h. der Absolutbetrag $\lvert\Delta\tau(1\text{-}3)\rvert$ wird kleiner.

Beim Äthylesterderivat beträgt er 0 τ, die Lage des Palladiums sollte in diesem Falle



symmetrisch zu $\underline{H^1}$ und $\underline{H^3}$ sein. Für sterische Einflüsse spricht auch die unterschiedliche Grösse der Abschirmungsdifferenz bei den im Falle der einfach substituierten Allylkomplexe auftretenden isomeren (syn und anti) Formen (Tabelle 16). Dabei zeigt sich, dass die Behinderung in der anti-Form wesentlich grösser (geringe Abschirmungsdifferenz) sein muss als in der syn-Form. Bei den einseitig disubstituierten Komplexen, die eine grosse Abhängigkeit der Abschirmungsdifferenz von den Substituenten zeigen, nehmen wir aus anderen Beobachtungen an, dass sie in der anti-Form vorliegen.

Aehnliche sterische Hinderungen bei Palladiumchlorid-Olefinkomplexen wurden bereits 1955 von J.R. Holden und N.C. Baenzinger [8] und in neuen Arbeiten von H.W. Quinn, J.S. Mc Intyre und D.J. Peterson [43] angenommen. R. Mason und D.R. Russel [44] fanden die Asymmetrie im Triphenylphosphin-Komplex des π-Methallyl-palladiumchlorids durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.
Die Daten der von uns aufgenommenen ^{1}H-NMR-Spektren sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

Im Folgenden sollen die NMR-Spektren jener Substanzen näher erläutert werden, bei denen syn-anti-Isomerie vorliegt. Im übrigen sei auf die Tabelle 18 verwiesen.

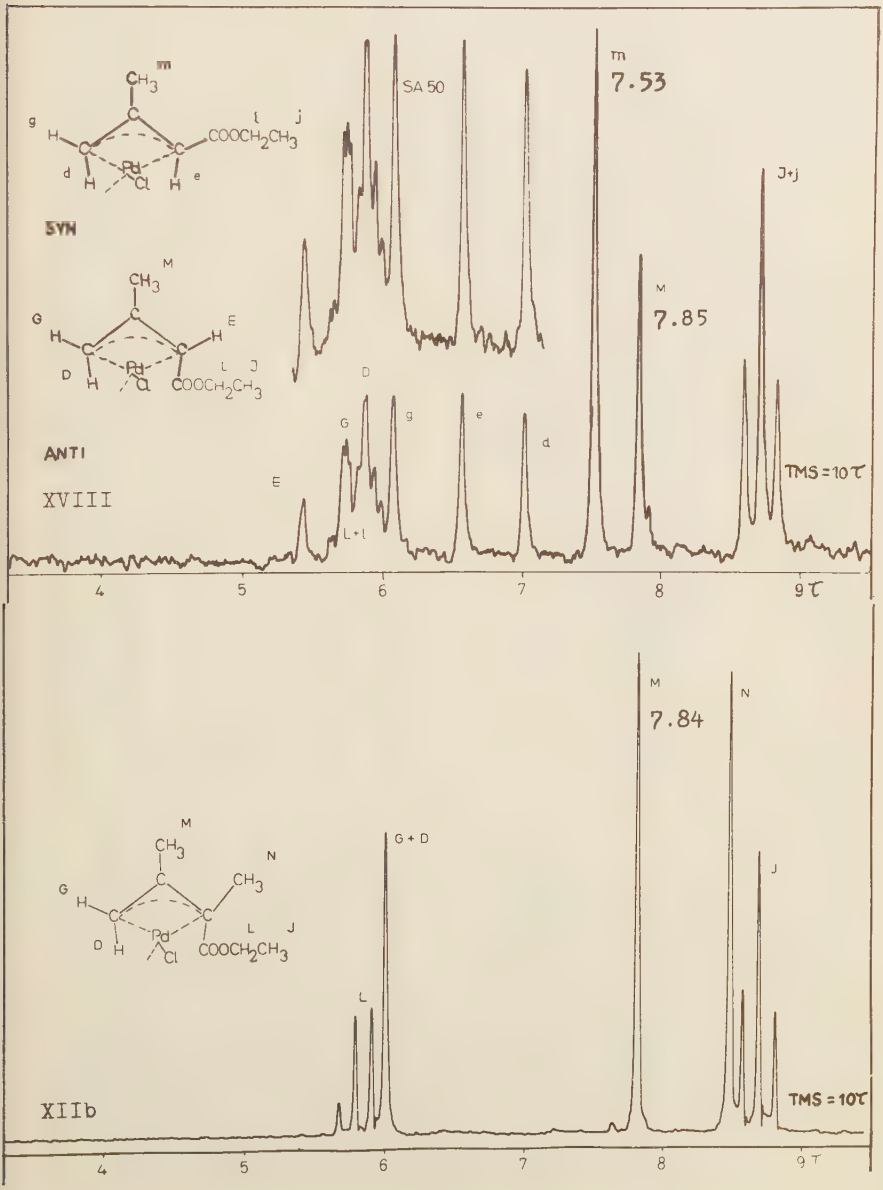
Bis(2-methyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (VIII)

Das Spektrum enthält vier Signale bei 6,52 τ (S), 6,78 τ (S), 7,44 τ (S) und 7,67 τ (S), die sich in ihrer Intensität wie 1:1:1:3 verhalten und die auf Grund des Signals der sich am mittleren C-Atom befindenden Methylgruppe bei 7,67 τ der syn-Struktur zugeordnet werden.

Aus zahlreichen NMR-Spektren von Allylkomplexen weiss man, dass der bei 7,75 - 7,92 τ liegende, nur wenig schwankende Wert charakteristisch für das Methyl-Signal der anti-Struktur ist. Dieses Resonanzsignal findet sich auch im Spektrum unserer Substanz bei 7,85 τ (S). Die weiteren, der anti-Struktur angehörenden Signale lassen sich nur schwer zuordnen, da

Abbildung 3/4

NMR-Spektren von Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladium-chlorid) (XVIII) und Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIb).



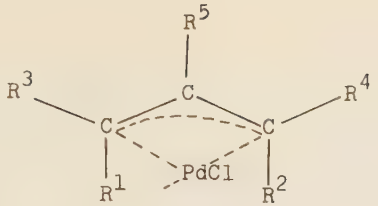


Tabelle 18

Allylkomplex	Isom. form	Form.Nr. Lösungs-mittel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
Bis(2-methyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid)	syn	VIII/N	H	H	H	COOH	CH_3	7,44	6,78	6,52		7,67
	anti		H	COOH	H	H	CH_3	6,35		6,24	5,69	7,85
Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid)	anti	XIIIb/N	H	COOH	H	CH_3	CH_3	6,79		6,45	8,52	7,83
Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumbromid)	anti	LXI/N	H	COOH	H	CH_3	CH_3	6,69		6,36	8,41	7,73
Bis(2-α-carboxy-isopropyl-π-allyl-palladiumchlorid)	symm.	XXVII/N	H	H	H	H		5,71	5,71	5,46	5,46	
Bis(2-methyl-1-carbomethoxy-π-allyl-palladiumchlorid)	syn	XXXIX/D	H	H	H	$COOCH_3$	CH_3	7,00	6,54	6,06	6,28	7,51
	anti		H	$COOCH_3$	H	H	CH_3	5,87	6,33	5,71	5,40	7,83
Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid)	syn	XVIII/D	H	H	H	COOEt	CH_3	7,01	6,56	6,07		7,53
	anti		H	COOEt	H	H	CH_3	5,87		5,73	5,44	7,85
Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid)	anti	XIIb/D	H	COOEt	H	CH_3	CH_3	6,04		6,04	8,52	7,84
Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumbromid	anti	LX/D	H	COOEt	H	CH_3	CH_3	6,03		6,03	8,51	7,84

Allylkomplex	Isom. form	Form.Nr. Lösungs-mittel	R^1	R^2	R^3	R^4	R^5	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
Bis(2-α-carbäthoxy-äthyl-π-allyl-palladiumchlorid)	symm.	XIIa/D	H	H	H	H		7,07	7,07	6,06	6,06	
Bis(1-äthyl-1-carbäthoxy-2-methyl-π-allyl-PdCl)	anti	XIX/D	H	COOEt	H	Et	CH_3	6,17		6,05		7,82
Bis(1,2-dimethyl-1-cyan-π-allyl-palladiumchlorid)	anti	XLI/D	H	CN	H	CH_3	CH_3	6,34		5,81	8,47	7,76
Bis(1-carbomethoxy-4-methyl-π-allyl-(3,5)-palladiumchlorid)		LI/D	H	R	H	H	CH_3	7,45		6,26		7,90
Komplex aus Citronellsäure		LII/D	H	R	H	H	CH_3	7,34		6,29		7,92
Komplex aus Δ^1-Cyclohexenyl-malonsäure		XXXIII/N	H	COOH	CH_2	COOH	CH_2	5,00		8,32		7,40(M)

Sämtliche τ-Werte sind auf Tetramethylsilan als internem oder externem Standard bezogen. Die Konzentrationen der Lösungen waren so hoch, als es die Löslichkeit der Substanzen gestattete. Wenn nichts anderes erwähnt, handelt es sich bei den Resonanzsignalen um Singuletts.

Lösungsmittel: D = $CDCl_3$

N = $NaOD/D_2O$

ihre Intensität sehr gering ist und teilweise durch das Untergrundrauschen verdeckt bzw. ihre Lage durch ungünstige Lösungsmitteleinflüsse ($NaOD/D_2O$) nicht klar erkennbar wird. Jedoch kann man durch Vergleich des Spektrums mit dem des Methylesters die Signale 6,35 τ (S), 6,24 τ (S) und 5,69 τ (S) als die der anti-Protonen erkennen. Das syn/anti-Verhältnis wurde aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Signale für die Methylgruppe R^5 zu syn:anti = 66,5:33,5 ermittelt. Dieses Verhältnis ist in etwa unabhängig vom Darstellungsweg (aus Isopropenyl-essigsäure, ß,ß-Dimethyl-acrylsäure oder Isopropyliden-malonsäure).

Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid (XVIII)

Das syn- und anti-Verhältnis wurde zu 64,5:35,5 ermittelt. Vergleicht man das Spektrum mit dem des Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (Abb.3/4), so lässt sich zeigen, dass das Signal der Methylgruppe R^5 am mittleren Allyl-C-Atom für die anti-Form in beiden Fällen vorhanden ist, das Signal für die syn-Form jedoch nur im Spektrum des Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid). Wir haben deshalb dem Methylhomologen die anti-Struktur zugeordnet.

4) Die UV-Spektren

Die π-Allylkomplexe des Palladiumchlorids besitzen ein charakteristisches UV-Spektrum. Von S.D. Robinson und B.L. Shaw [30] wurde die UV-Absorption offenkettiger Allylkomplexe gemessen. H. Dietl [45] zeigte, dass die UV-Spektren der Allylkomplexe cyclischer Olefine ganz ähnliche Maxima aufweisen, die bei 210 mμ (nicht immer fassbar), bei 233 mμ und 325 mμ liegen. Ein anderes Bild bieten die Komplexe aus Dienen. H. Dietl gibt vier Maxima bei (212), 255, 285 und 360 mμ als typisches Merkmal für konjugiert ungesättigte, cyclische Allylkomplexe an. Diese Verschiebung nach längeren Wellen und die

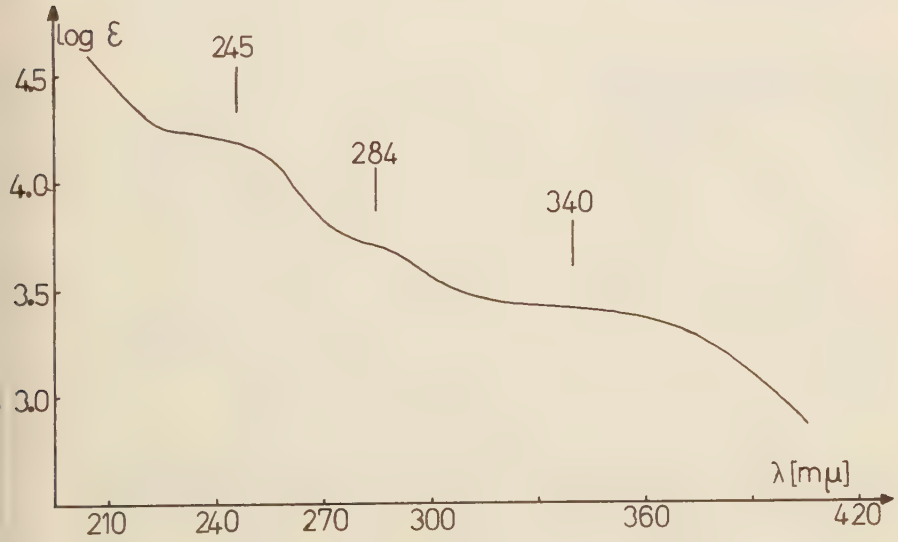
Erhöhung der Extinktion zeigt auch das Spektrum des Allylkomplexes aus Linolsäure. Der Bereich 220 mμ ist in Aethanol nicht sicher zu messen. Mit Bestimmtheit lassen sich aber 3 Schultern im langwelligen Abfall der Absorptionskurve erkennen, nämlich

bei 245 mμ ($\log \varepsilon = 4{,}20$)
284 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}71$)
und 340 mμ ($\log \varepsilon = 3{,}43$)

Wir schliessen daraus auf das Vorliegen einer zur Allylgruppe konjugierten Doppelbindung.

Abbildung 5

UV-Spektrum des Allylkomplexes aus Linolsäure in C_2H_5OH

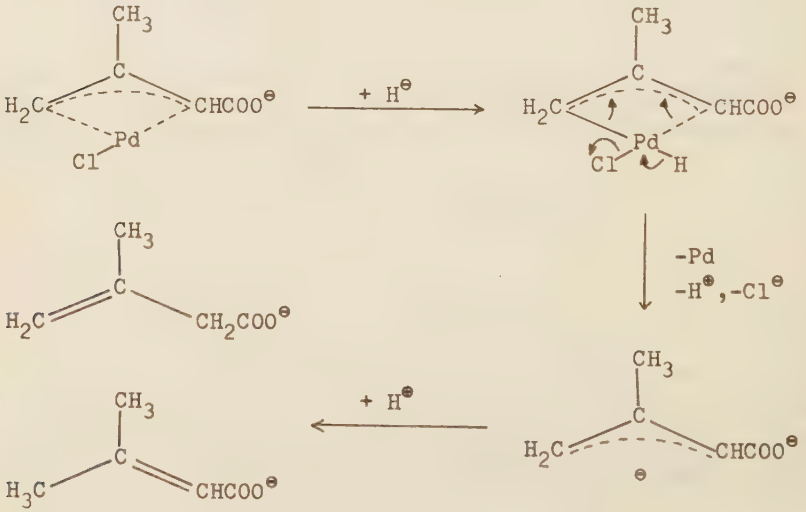


V. Einige Reaktionen der π-Allyl-palladiumchlorid-komplexe

Die vorläufigen Ergebnisse können jedoch nur als Anregung für weitere Untersuchungen gelten.

1) Die reduktive Spaltung der π-Allylkomplexe

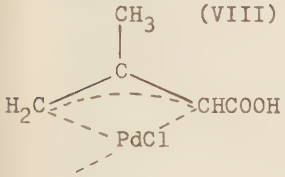
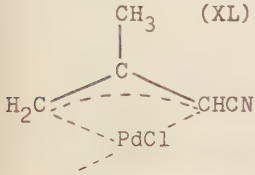
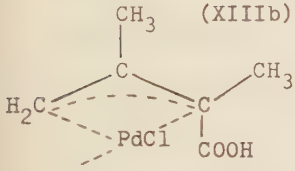
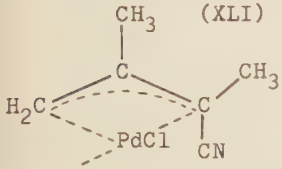
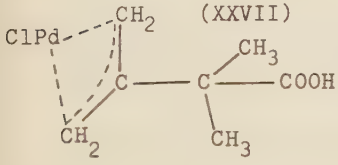
Die π-Allylkomplexe des Palladiums lassen sich mit Methanol/KOH reduktiv spalten. Man erhält dabei die den Komplexen zugrundeliegenden Olefine in relativ guten Ausbeuten zurück. R. Hüttel und H. Christ [46] reduzierten eine Anzahl von alkylsubstituierten π-Allylkomplexen nach dieser Methode und konnten damit einen zusätzlichen Beweis für die Struktur der Komplexe erbringen. P. Kochs [41] hat auf Grund von Versuchen mit Deuteromethanol einen Mechanismus vorgeschlagen, der am Beispiel des Bis(2-methyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorids) formuliert sei:



Der Eintritt des Protons in das Allylanion soll nach Kochs hauptsächlich dort erfolgen, wo die anionische Ladung überwiegend lokalisiert ist.

Tabelle 19

Reduktive Spaltung der Allylkomplexe mit n-KOH in CH_3OH

Allylkomplex	Ausbeute (%)	Reaktionsprodukt Struktur
 (VIII)	79	<u>ß,ß-Dimethyl-acrylsäure</u> * Isopropenyl-essigsäure
 (XL)	84	ß,ß-Dimethyl-acrylsäure-nitril
 (XIIIb)	73	<u>α,ß,ß-Trimethyl-acrylsäure</u>* α-Isopropenyl-propionsäure
 (XLI)	69	α,ß,ß-Trimethyl-acryl – nitril
 (XXVII)	77	α,α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure

* Das als Hauptmenge anfallende Reaktionsprodukt ist unterstrichen.

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der von uns in methanolischer Kalilauge durchgeführten Reduktionen einiger Allylkomplexe zusammengestellt. Als Reduktionsprodukt haben wir immer in hohen Anteilen das α,ß-Isomere der den Komplexen zugrundeliegenden Olefine erhalten. Bei Wiederholung der Versuche schwankten die Anteile an α,ß- und ß,γ-ungesättigten Säuren erheblich. Kontrollversuche haben ergeben, dass in n methanolischer Kalilauge bei den erforderlichen Reaktionstemperaturen eine rasche Isomerisierung in das α,ß-ungesättigte Olefin stattfindet. Es ist deshalb nicht möglich, aus den Ergebnissen Schlüsse auf den Eintrittsort des Protons im Allylanion zu ziehen.

Bei der Reduktion von XL und XLI beobachteten wir die vorübergehende Bildung eines rotbraunen Niederschlages, der sich nach dem Abfiltrieren bei Berührung mit der Luft selbst entzündet. Bei dieser Verbindung könnte es sich um den von P. Kochs postulierten Hydridokomplex handeln.

2) Die Reaktion der π-Allylpalladiumchloridkomplexe mit flüss. NH_3

Die Umsetzung von π-Allyl-palladiumchlorid-komplexen mit tertiären Basen wie Pyridin, Isopropylamin oder Triäthylamin wurde bereits von I.I. Moiseev und Mitarbeitern [51] untersucht. Die Amin-Addukte zersetzen sich umso leichter, je stärker die Base ist. So erhält man mit Triäthylamin in Benzol ein farbloses Pulver, das sich nach dem Abziehen des Lösungsmittels unter Pd-Ausscheidung zersetzt.

Wir haben einige π-Allylkomplexe mit flüssigem Ammoniak umgesetzt und dabei farblose pulverige Substanzen erhalten, die sich an der Luft mehr oder weniger schnell unter NH_3-Abgabe zersetzen. Eine Pd-Ausscheidung wurde nicht beobachtet.

Die neuen Verbindungen enthalten Stickstoff und sind wasserlöslich. Ihr NMR-Spektrum zeigt an, dass das Allylsystem erhalten geblieben sein muss: Die Signale der Allyl- und Methylprotonen sind im gleichen Intensitätsverhältnis vorhanden w[illegible] in den Ausgangskomplexen, zeigen aber ihnen ge-

genüber Verschiebungen bis zu 0,3 τ.

Säuert man die wässrige Lösung an, so scheiden sich bald gelbe Kristalle ab. Sie enthalten Palladium, aber keinen Stickstoff mehr. Auch diese Verbindungen zeigen ähnliche NMR-Spektren wie die als Ausgangsmaterial verwendeten Allylkomplexe, die einzelnen Signale sind in ähnlicher Weise verschoben wie in den stickstoffhaltigen Komplexen. Die beschriebene Umsetzung bedarf einer eingehenden Untersuchung.

Experimenteller Teil

1) Allgemeine Vorschriften

Darstellung von Palladium(II)-chlorid

$PdCl_2$ wird aus Palladiumschwamm nach dem von H. Christ [26] beschriebenen Verfahren hergestellt.

Herstellung der Lösung von $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure

Ca. 25 g fein zerriebenes $PdCl_2$ kocht man 1 Stde. in 1 Ltr. 50-proz. Essigsäure und filtriert dann vom Ungelösten ab. Zur Bestimmung des $PdCl_2$-Gehaltes werden 10 ccm mit Wasser auf 100 ccm aufgefüllt und mit einem möglichst geringen Ueberschuss an wässriger KJ-Lösung versetzt. Das Palladium(II)-jodid lässt man 24 Stdn. absitzen, sammelt den Niederschlag in einem gewogenen Glasfrittentiegel und wäscht mit H_2O nach. Anschliessend wird 1 Stde. bei 80-90° getrocknet und gewogen.

Dibenzonitril-palladiumchlorid [5]

Umsetzung von Dibenzonitril-palladiumchlorid mit Olefin-Carbonsäuren

Man löst bei 60-80° in möglichst wenig trockenem Benzol,

filtriert und versetzt mit der in wenig Benzol gelösten Olefincarbonsäure (Molverhältnis 1:1). Es wird 1 Stde. bei 60-80° gerührt und nach dem Abkühlen zur vollständigen Fällung des Olefinkomplexes mit Petroläther versetzt.

Abweichungen von dieser allgemeinen Vorschrift sind bei den speziellen Darstellungsverfahren aufgeführt.

Umsetzung von Olefincarbonsäuren und deren Derivate mit $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure

Die Palladiumchloridlösung wird mit der Olefincarbonsäure (gelöst in wenig Eisessig, Molverhältnis 1:2) versetzt und gerührt. Nach der Hälfte der Reaktionszeit wird vom ausgeschiedenen Palladium abgetrennt und dieses gravimetrisch bestimmt. Nach dem Ende der Reaktionszeit werden die gelben Allylkomplexe abfiltriert und gewogen. Zur vollständigen Gewinnung extrahiert man die Mutterlaugen noch mit Chloroform.

Bemerkung

Die angegebenen Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert. Die Reproduzierbarkeit der Versuche hängt von der Qualität der $PdCl_2$-Lösung ab. Zu hoher HCl-Gehalt der Lösung hat ein Absinken der Komplexausbeute zur Folge und verhindert die Durchreaktion.

Der Palladiumgehalt der Allylkomplexe wird nur aus dem Verbrennungsrückstand ermittelt, was erfahrungsgemäss oft etwas zu hohe Werte ergibt.

In vielen Fällen konnten die Komplexe nur in amorpher Form erhalten werden.

Reduktion der π-Allylkomplexe

Man versetzt die Substanz mit n methanolischer Kalilauge und rührt bei 40-70°, bis sich alles Palladium abgeschieden hat (etwa 30 Min.). Dann filtriert man das Metall ab und säuert das Filtrat mit verd. HCl an. Nun extrahiert man mit Aether, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert

das Lösungsmittel über eine Kolonne ab. Gegen Schluss der Destillation scheiden sich die α,ß-Olefincarbonsäuren kristallisiert ab und können NMR-spektroskopisch identifiziert werden. Die ß,γ-ungesättigten Olefincarbonsäuren bleiben flüssig zurück und werden durch IR und NMR identifiziert. Ungesättigte Nitrile lassen sich gaschromatographisch durch Vergleichssubstanzen leicht identifizieren.

2) Darstellung der Ausgangsverbindungen

Δ^4-Isoheptensäure

Dargestellt durch Oxydation von Methylheptenon mit NaOCl nach G. Büchi, O. Jeger und L. Ruzicka [52], Kp. 103-105°/10 mm. Identifizierung durch NMR.

Isopropenyl-essigsäure (VI)

Durch Decarboxylierung der Isopropyliden-malonsäure in Pyridin und frakt. Destillation nach der Vorschrift von E.J. Corey [53]. Kp. 75-79°/12 mm (Lit. 96°/25 mm). Das in NaOD/D_2O aufgenommene NMR-Spektrum besitzt Signale bei 5,52 τ (D), 7,12 τ (S) und 8,37 τ (D), deren Intensitäten sich wie 2:2:3 verhalten. Das IR-Spektrum enthält die charakteristische Absorption der Vinylgruppe bei 11,1 μ.

α,α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure (XXVI)

Dargestellt nach Reformatsky aus α-Brom-isobuttersäureäthylester und Aceton [54], die Dehydratisierung erfolgte nach M.A. Courtot [55]. Schmp. 33° (Lit. 33-35°). Identifiziert durch das in NaOD/D_2O aufgenommene NMR-Spektrum, das Signale im Intensitätsverhältnis 2:3:6 bei 5,13 τ (M), 8,26 τ (D) und 8,79 τ (S) aufweist.

Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester

Durch vorsichtige Hydrolyse des Diesters mit äthanolischer Kalilauge [29], Kp. 135-138°/9 mm (Lit. Kp. 100-110°/0,05 mm). n_D^{20} = 1,4535 (Lit. n_D^{20} = 1,4531). Die Identifizierung erfolgte durch IR und NMR. Das NMR-Signal der olefinischen Protonen liegt bei 4,97 τ (D), aufgenommen in $CDCl_3$.

Methyl(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäure-äthylester (XXXVI)

Durch Methylierung von Δ^1-Cyclohexenyl-malonester nach G.A.R. Kon und E.A. Speight [56] mit Natriummethylat/Methyljodid. Kp. 140-144°/12 mm (Lit. 152-154°/16 mm).

Isopropyliden-cyanessigsäure

Nach E. Knoevenagel [57] durch Kondensation von Cyanessigsäure und Aceton in Gegenwart von Piperidin-hydrochlorid hergestellt. Schmp. 127-129° (Lit. 130°).

Methyl-isopropenyl-malonsäure-äthylester-dimethylamid

Zur Darstellung wird der Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester in das Säurechlorid überführt und mit Dimethylamin umgesetzt, Kp. 94-96°/1,5 mm [53]. Identifizierung durch NMR. Das Signal der Vinylprotonen liegt bei 4,95 τ (D) (aufgenommen in $CDCl_3$).

Δ^1-Cyclohexenyl-acetonitril

Durch langsame Destillation der Δ^1-Cyclohexenyl-cyanessigsäure bei 120-160°/90 mm nach V.J. Harding, W.N. Haworth und W.H. Perkin, jun. [58]. Identifizierung erfolgte durch IR und NMR.

ß,ß-Dimethyl-acrylsäure-methylester

Durch Veresterung der ß,ß-Dimethyl-acrylsäure mit Diazomethan. Kp. 135-136°. Identifiziert durch IR und NMR.

Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum weist Signale bei 4,34 τ (M), 6,36 τ (S), 7,84 τ (D) und 8,12 τ (S) auf, die sich wie 1:3:3:3 verhalten.

ß,ß-Dimethyl-acrylsäure-äthylester

Dargestellt nach W.H. Perkin, jun., durch Veresterung der ß,ß-Dimethyl-acrylsäure mit Aethanol, Kp. 150° [59)60)]. Identifiziert durch NMR.

Isopropenyl-essigsäure-äthylester

Durch Kondensation von Aceton und Malonester zu Isopropyliden-malonester [61)62)], Hydrolyse zu Isopropyliden-malonsäure-monoäthylester und Decarboxylierung nach der Methode von E.J. Corey [29)]. Mehrfache frakt. Destillation liefert ein reines Produkt vom Kp. 40°/12 mm (Lit. 67,5-68,5°/57,8 mm). n_D^{20} = 1,4182 (Lit. n_D^{20} = 1,4185). Die Identifizierung erfolgte durch NMR.

Δ^4-Isoheptensäure-methylester

Durch Veresterung der Δ^4-Isoheptensäure mit Diazomethan, identifiziert durch NMR.

Citronellsäure-methylester

Veresterung mit Diazomethan, Kp. 101-103°/10 mm, identifiziert durch NMR.

α-Isopropenyl-propionsäure (IV)

Dargestellt durch Decarboxylierung von Methyl-isopropenyl-malonsäure nach E.J. Corey, Kp. 108°/25 mm [53)]. Die Säure enthält noch 5 % der doppelbindungsisomeren α,ß,ß-Trimethyl-acrylsäure. Das IR-Spektrum der Verbindung enthält die Absorption der Vinylgruppe bei 11,1 µ, die vollständige Identifizierung erfolgt durch NMR.

Trimethyl-acrylsäure

Dargestellt n. Reformatsky aus α-Brom-propionsäure-äthylester und Aceton. Dehydratisierung des Hydroxyesters mit P_2O_5 nach R.C. Huston und L. Goerner [63], Hydrolyse des Esters mit wässriger Kalilauge. Schmp. 70° (Lit. 70-71°).

α-Isopropenyl-propionsäure-äthylester (X)

Hergestellt n. Reformatsky, Kp. 151°/733 mm [63]. n_D^{20} = 1,4240 (Lit. n_D^{20} = 1,4210).

Methallylcyanid

Durch Umsetzung von Methallylchlorid mit Kupfercyanid, Kp. 130-134° [64]. Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum weist Signale bei 4,95τ (D), 6,92τ (S) und 8,14τ (S) auf, deren Intensitäten sich wie 2:2:3 verhalten.

α-Isopropenyl-propionsäure-nitril (a)
α,ß,ß-Trimethyl-acrylsäure-nitril (b)

Ein Gemisch dieser beiden ungesättigten Nitrile wurde bei der Decarboxylierung der Methyl-isopropenyl-cyanessigsäure nach der Methode von E.J. Corey [53] erhalten. Laut NMR-Analyse enthielt das bei 69-72°/52 mm siedende Olefingemisch 65 % a und 35 % b.

α-Nitro-isobutylen (III)

Nach L. Haitinger aus Trimethyl-carbinol und HNO_3, Kp. 154-158°/760 mm [65]. NMR-Signale bei 3,01τ (M), 8,75τ (D) und 8,04τ (D) im Intensitätsverhältnis 1:3:3 ($CDCl_3$).

Isopropyliden-malonsäure (XXIX)

Verseifen des Esters mit 40-proz. Kalilauge [66], Schmp. 169-171° (Lit. 170-171°). Identifizierung durch NMR.

Isopropyliden-malonsäure-monoäthylester

Vorsichtige Verseifung [29] des nach J. Scheiber und F. Meisel [61] dargest. Diäthylesters. Schmp. 35-38° (Lit. 37-42°). Identifiziert durch NMR.

Methyl-isopropenyl-malonsäure (V)

Dargestellt durch Methylierung von Isopropyliden-malonsäure-äthylester mit Natriumamid/Dimethylsulfat nach dem Verfahren von A.C. Cope [62] und Verseifung des Esters [56] mit 60-proz. KOH. Schmp. 133-134° (Lit. 135° Zers.). NMR und Analyse.

Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoamid

Dargestellt durch Ueberführung des Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylesters in das Säurechlorid, dessen Umsetzung mit NH_3 zum Esteramid und Hydrolyse der Esterfunktion nach E.J. Corey [53]. Schmp. 95-96° (Lit. 95-97° Zers.). Identifizierung durch IR und NMR.

Methyl-isopropenyl-cyanessigsäure

Wird durch Umsetzung von Methyl-isopropenyl-malonsäure-äthylester-dimethylamid mit Phosphoroxychlorid und Hydrolyse des Esters erhalten [53]. Kp. 129-131°/4 mm (Lit. Kp. 75-85°/0,1 mm). NMR-Signale bei 4,67 τ (D), 8,05 τ (S) und 8,24 τ (S) im Intensitätsverhältnis 2:3:3 ($CDCl_3$).

Aethyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester

Durch Alkylierung von Isopropyliden-malonester mit Diäthylsulfat nach der Methode von A.C. Cope. Kp. 114-116°/11 mm (Lit. Kp. Ester: 117-119°/13 mm). Hydrolyse mit 20-proz. Kalilauge [62]. Identifiziert durch IR und NMR.

Methyl-isobuten-(2)-yl-malonsäure

Kondensation von Methyl-äthyl-keton mit Malonester und

Alkylierung nach A.E. Cope [67]. Kp. 120-123°/12 mm (Lit. Kp. 124-128°/15 mm). Hydrolyse mit verd. KOH.

Δ^1-Cyclohexenyl-malonsäure (XXXIII)

Durch Kondensation von Cyclohexanon mit Malonester und Hydrolyse. Schmp. 147-148° (Lit. 147-150°) [56]. Identifiziert durch NMR.

Methyl(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäure (XXXV)

Nach der Methode von G.A.R. Kon und E.A. Speight [56]. Schmp. 153° (Lit. 155° Zers.).

Cyclohexyliden-cyanessigsäure

Aus Cyclohexanon und Cyanessigsäure nach dem Verfahren von V.J. Harding, W.N. Haworth und W.H. Perkin, jun. [53]. Schmp. 109-110° (Lit. 110°).

Cyclopentyliden-malonsäure

Durch Kondensation von Cyclopentanon mit Malonester und Hydrolyse nach G.A.R. Kon und E.A. Speight [56]. Prismen vom Schmp. 167-169° (Lit. 169° Zers.).

Δ^1-Cyclohexenyl-essigsäure

Durch Hydrolyse von Δ^1-Cyclohexenyl-acetonitril mit alkohol. Schwefelsäure [58]. Schmp. 37-38° (Lit. 38°). Kp. 138-141°/15 mm (Lit. 147°/17 mm).

Δ^1-Cyclohexenyl-essigsäure-äthylester

Dargestellt nach Reformatsky aus Cyclohexanon und Bromessigsäureäthylester [68)69)] und Dehydratisierung des Hydroxyesters mit $KHSO_4$ nach K. Auwers und Ph. Ellinger [70]. Kp. 100°/12 mm (Lit. 108°/19 mm).

4-Methyl-hexen-(3)-säure-(6) (XXII)

Wurde aus Bromessigsäureäthylester und Methyl-n-propylketon nach Reformatsky und Hydrolyse des Esters [71]) dargestellt. Kp. 120°/12 mm (Lit. 114-122°/12 mm).

3) Spezielle Arbeitsvorschriften

(II 2) Darstellung der Olefinkomplexe nach dem Verfahren von M.S. Kharasch, R.C. Seyler und F.R. Mayo [5]).

Citronellsäure

Man rührt 3 Stdn. bei 50°. Die ausfallende hellbraune Substanz wird abgesaugt und mit Petroläther gewaschen. Ausbeute: 37 %.
Durch Umfällen aus CH_2Cl_2/Petroläther lässt sich die Verbindung reinigen. Bei Berührung mit Aether tritt sofortige Zersetzung ein. Zers.-P. 60-80° (Pd-Ausscheidung).

3,28 mg Substanz		2,923 mg CO_2		1,04 mg H_2O		1,505 mg Asche
$(C_{10}H_{18}O_2PdCl_2)_2$	Ber.	C 34,56		H 5,22		Pd 30,61
(695,1)	Gef.	C 23,60		H 3,44		Pd 44,53

Das C/H-Verhältnis von 10/18 entspricht dem des gebundenen Olefins.

Δ^4-Isoheptensäure

Die rotbraune Reaktionslösung wird vor dem Versetzen mit Petroläther im Vakuum auf die Hälfte ihres Volumens eingeengt. Der braune flockige Niederschlag wird mit Petroläther gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit CH_2Cl_2/Petroläther umgefällt. Ausbeute: 32 %.
Die amorphe Verbindung löst sich mit rotbrauner Farbe in CH_2Cl_2, Aceton und Chloroform. Bei 70° beginnt der Komplex zu sintern, bei 80° zersetzt er sich unter Pd-Ausscheidung.

3,598 mg Substanz		3,456 mg CO_2		1,060 mg H_2O		1,524 mg Asche
$(C_7H_{12}O_2PdCl_2)_2$	Ber.	C 27,52		H 3,96		Pd 34,83
(610,9)	Gef.	C 26,21		H 3,30		Pd 42,36

Das sich aus dem Analysenergebnis ableitende C/H-Verhältnis beträgt 7/11. Die Verbindung lässt sich nicht unzersetzt analysieren.

Isopropenyl-essigsäure

Nach dem Einengen der Reaktionslösung auf die Hälfte ihres Volumens im Vakuum und Versetzen mit Petroläther erhält man 29 % eines braunen flockigen Niederschlags, der mit $CHCl_3$/ Petroläther umgefällt wird. Die Verbindung löst sich in Chloroform, Aceton und Methylenchlorid und zersetzt sich bei Berührung mit Aether sofort unter Pd-Abscheidung. Sie beginnt bei 70-80° zu sintern und zersetzt sich bei 85°. Beim Stehen an der Luft färbt sich der Komplex infolge Zersetzung schwarz.
Eine Ueberführung dieser Verbindung in den π-Allylkomplex durch Erhitzen in 50-proz. Essigsäure gelang ebenso wenig wie bei den entsprechenden Citronellsäure- und Δ^4-Isoheptensäurekomplexen.

α,α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure

Es scheidet sich sofort eine dunkelbraune, flockige Substanz ab. Zur vollständigen Fällung versetzt man mit Petroläther. Ausbeute: 60 %. Die Verbindung beginnt sich bei 70° unter Schmelzen zu einer rotbraunen Flüssigkeit zu zersetzen. Man beobachtet Pd-Ausscheidung und Gasentwicklung. Bei Berührung mit Aether tritt sofort, beim Stehen an der Luft nach einigen Minuten Zersetzung ein.

Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester

Der sich abscheidende, hellbraune flockige Niederschlag verschmiert bereits beim Absaugen auf dem Filter unter Pd-Abscheidung.

Methyl-(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäure-äthylester

Sofort nach dem Vereinigen der Reaktionspartner scheidet sich ein mattbrauner flockiger Niederschlag ab. Auf dem

Filter hinterbleibt eine schwarzbraune Verbindung, die sehr schnell zu einer öligen Schmiere wird. Ausbeute: etwa 55 %. Die Verbindung beginnt sich bei 89° unter Schmelzen zu zersetzen.

Isopropyliden-cyanessigsäure

1,42 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,5 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) bei Raumtemp. 6 Stdn. gerührt, wobei sich die Lösung aufhellt. Es erfolgt keine Pd-Ausscheidung. Der hellbraune Niederschlag wird abzentrifugiert und über $CaCl_2$ getrocknet: 1,35 g amorphe gelbbraune Substanz (56 %, berechnet auf $(C_6H_7O_2NPdCl_2)_2$). Das IR-Spektrum (KBr-Pressling) weist auf einen Olefinkomplex hin. Die Substanz zersetzt sich bei 200°, sintert dabei zusammen und decarboxyliert.
Beim Erhitzen der Verbindung in 50-proz. Essigsäure auf 80-100° gelang es nicht, einen π-Allylkomplex zu isolieren. Es wird keine Decarboxylierung während der Reaktion beobachtet. Führt man die Umsetzung 6 Stdn. bei 100° durch, beobachtet man die Abscheidung von 54 % Pd. Aus der Reaktionslösung gewinnt man nur wenig gelbliche Substanz, deren IR-Spektrum nicht mit dem des auf anderem Wege gewonnenen Bis(2-methyl-1-cyan-π-allyl-palladiumchlorid) identisch ist.

Methyl-isopropenyl-malonsäure-äthylester-dimethylamid

0,94 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 2,30 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Man beobachtet eine sofortige Aufhellung der Reaktionslösung. Nach 3-5 Min. fällt eine gelbe Substanz aus. Man stellt 1 Stde. in den Kühlschrank, saugt ab und wäscht die orangegelbe kristalline Verbindung mit Wasser und Aether: 1,82 g (89 %). Die orangegelben, in Wasser, Aether und Aethylalkohol unlöslichen, in Chloroform und Natronlauge nur wenig löslichen Plättchen beginnen sich bei 173° langsam zu zersetzen (Pd-Ausscheidung) und schmelzen bei 182°.

3,857 mg Substanz		4,792 mg CO_2		1,660 mg H_2O		1,100 mg Asch			
4,798 mg "		0,148 ccm N_2 bei 24°/720 mm							
$(C_{11}H_{19}O_3NPdCl_2)_2$	Ber.	C	33,82	H	4,90	N	3,58	Pd	27,24
(781,2)	Gef.	C	33,90	H	4,82	N	3,35	Pd	28,52

Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum der Verbindung besitzt Signale bei 4,69 τ (S) und 5,00 τ (S) im Intensitätsverhältnis 1:1, die den olefinischen Protonen zugeordnet werden müssen. Die Methylprotonen der Isopropenylgruppe besitzen ein Signal bei 7,84 τ (S), das sich zu den beiden Signalen der N-Methylprotonen (6,82 τ (S) und 7,00 τ (S)) und dem noch verbleibenden Methylsignal (8,05 (S)) wie 3:3:3:3 verhält. Die NMR-Signale der nicht äquivalenten Vinylprotonen des Ausgangsolefins liegen bei 4,92 τ und 5,00 τ.
Im IR-Spektrum (aufgenommen als KBr-Pressling) ist die Bande der C=C-Valenzschwingung von 1640 cm^{-1} des Ausgangsmaterials nach 1503 cm^{-1} verschoben. Damit ist die Struktur der Verbindung als Olefinkomplex gesichert.

Δ^1-Cyclohexenyl-acetonitril

Bis(Δ^1-cyclohexenylacetonitril)-palladiumchlorid

1,33 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,3 g Olefin (Molverhältnis 1:2,5) 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Es tritt sofort Aufhellung ein und schon nach wenigen Minuten scheidet sich der gelbe Komplex aus. Die Verbindung wird abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Durch längeres Stehenlassen der Mutterlauge im Kühlschrank lassen sich weitere Fraktionen gewinnen: zusammen 2,42 g (76 %) glimmerartiger, orangegelber Plättchen; aus 50-proz. Essigsäure, Schmp. 94°. Gut löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

4,254 mg Substanz		7,153 mg CO_2		1,970 mg H_2O		1,117 mg Asch			
3,618 mg "		0,222 ccm N_2 bei 24° und 726 Torr							
$(C_8H_{11}N)_2PdCl_2$	Ber.	C	45,79	H	5,28	Pd	25,35	N	6,68
(419,7)	Gef.	C	45,89	H	5,18	Pd	26,26	N	6,73

Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum der Verbindung zeigt im wesentlichen die gleichen chemischen Verschiebungen wie das zugrundeliegende Olefin.

III 2) π-Allylkomplexe ungesättigter Monocarbonsäuren

opropenyl-essigsäure

is(2-methyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (VIII)

,33 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,5 g Olefin Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei 90° gerührt. Beim Vereinigen er Reaktionspartner lässt sich bereits eine Aufhellung beobachten und nach wenigen Minuten setzt Palladiumabscheidung in. Nach 1 Stde. wird das Palladium abfiltriert (0,34 g, 2,5 %) und das zitronengelbe Filtrat weitergerührt. Nach inigen Stdn. scheidet sich der gelbe Allylkomplex ab. Man tellt noch 1 Stde. in den Kühlschrank, saugt die Substanz b und wäscht sie mit Wasser und Aether gut aus: 1,04 g 57,5 %). Der Komplex löst sich nur mässig in Aethanol, ässt sich daraus aber nicht umkristallisieren, da stets in Teil verestert wird (NMR). Der Komplex beginnt sich bei 65° unter Pd-Ausscheidung zu zersetzen.

,998 mg Substanz		3,744 mg CO_2	1,110 mg H_2O	1,773 mg Asche	
$(C_5H_7O_2PdCl)_2$	Ber.	C 24,92	H 2,93	Pd 44,16	
481,9)	Gef.	C 25,56	H 3,11	Pd 44,35	

us dem in NaOD/D_2O aufgenommenen NMR-Spektrum ist ersichtich, dass die Substanz ein Gemisch des syn- und anti-Isomeren m Verhältnis 61,5:38,5 ist.

,ß-Dimethyl-acrylsäure

is(2-methyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (VIII)

,7 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,1 g Olefin Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei 100° gerührt. Dann wird von 16 mg Palladium (50 %) abfiltriert und das Filtrat bei Raumemp. weitere 12 Stdn. gerührt. Der ausgefallene gelbe Allylomplex wird abgesaugt, mit Wasser und Aether gewaschen und etrocknet. Die Verbindung löst sich sehr wenig in Aethanol. eim Versuch, den Komplex aus Aethanol umzukristallisieren, ritt jedoch teilweise Veresterung ein (NMR), so dass man icht zu besseren Analysenergebnissen gelangt. Die gelbe

amorphe Verbindung beginnt sich bei 165° zu zersetzen. Ein Schmelzpunkt ist nicht festzustellen. Ausbeute: 0,96 g (26 %).

4,218 mg Substanz		3,962 mg CO_2	1,190 mg H_2O	1,641 mg Asche	
$(C_5H_7O_2PdCl)_2$	Ber.	C 24,92	H 2,93	Pd 44,16	
(481,9)	Gef.	C 25,63	H 3,16	Pd 38,90	

Die Identität des Komplexes mit dem aus Isopropenylessigsäure erhaltenen ist durch NMR- und IR-Spektren gesichert.
Die Substanz stellt ein syn/anti-Isomerengemisch im Verhältnis 58,5:41,5 dar.

ß,ß-Dimethyl-acrylsäuremethylester

Bis(2-methyl-1-carbomethoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XXXIX)

1,54 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,5 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei 90° gerührt. Dann wird von 80 mg Palladium (8,6 %) abfiltriert und das Filtrat weitere 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Während dieser Zeit scheidet sich der Komplex in Form dicker gelber Flocken ab. Man kühlt auf 0° und saugt ab, wäscht mit Wasser und wenig Aether nach und kristallisiert aus verd. Essigsäure um. Zitronengelbe Stäbchen vom Schmelzpunkt 174-176°. Die Schmelze zersetzt sich sofort. Die Verbindung löst sich gut in Benzol und Chloroform. Ausbeute: 0,56 g (25 %).

5,930 mg Substanz		6,168 mg CO_2	1,890 mg H_2O	2,370 mg Asche	
$(C_6H_9O_2PdCl)_2$	Ber.	C 28,26	H 3,56	Pd 41,73	
(510,0)	Gef.	C 28,38	H 3,57	Pd 39,97	
Molgewicht:	Gef.	501 (in Chloroform, Mechrolab VPO)			

Aus dem in $CDCl_3$ aufgenommenen NMR-Spektrum lässt sich ersehen, dass die Substanz ein syn/anti-Isomerengemisch im Verhältnis 66:34 ist.

ß,ß-Dimethyl-acrylsäureäthylester

Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XVIII)

1,6 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,1 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei 100° gerührt. Beim Vereinigen

er Reaktionspartner ist eine starke Aufhellung zu beobach-
n. Nach dem Abfiltrieren von 60 mg Palladium (8,3 %) rührt
an noch 3 Stdn. bei Raumtemp. und arbeitet wie vorstehend
f: 0,48 g (26 %). Aus 80-proz. Essigsäure erhält man zitro-
ngelbe Säulen vom Schmp. 167-168°; die dunkelrote Schmelze
ersetzt sich knapp oberhalb des Schmelzpunktes. Die Verbin-
ung ist gut in Benzol und Chloroform löslich.

,867 mg Substanz		6,744 mg CO_2	2,160 mg H_2O	2,187 mg Asche	
$(C_7H_{11}O_2PdCl)_2$	Ber.	C 31,35	H 4,12	Pd 39,55	
538,0)	Gef.	C 31,37	H 4,12	Pd 37,28	
Molgewicht:	Gef.	534 (in Chloroform, Mechrolab VPO)			

Das in $CHCl_3$ aufgenommene UV-Spektrum besitzt das für π-Allyl-
komplexe des Palladiumchlorids charakteristische Aussehen.

λ_{max} 248 mμ (log ε = 4,22)

λ_{max} 345 mμ (log ε = 3,31)

Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum zeigt, dass die Sub-
stanz ein Gemisch des syn- und anti-Isomeren im Verhältnis
54,5:35,5 darstellt.

Isopropenyl-essigsäureäthylester

Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XVIII)

,2 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,75 g Olefin
(Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei 90° gerührt. 84 mg Palladium
(12 %) werden nach 1 Stde. abfiltriert und das Filtrat weiter-
gerührt. Der gelbe Allylkomplex wird nach dem Abkühlen abge-
saugt und mit Wasser, dann mit Aether gewaschen. Durch Ein-
engen und Stehenlassen der Mutterlauge erhält man eine weitere
Fraktion, zus. 1,03 g (56 %). Umkristallisation aus 80-proz.
Essigsäure. Die Verbindung schmilzt bei 165-167° zu einer
tiefroten Schmelze, die sich bei 168° langsam zersetzt. Die
zitronengelben Säulen lösen sich gut in Benzol und Chloroform.
Die Identität des Komplexes mit dem aus ß,ß-Dimethyl-acryl-
säureäthylester gewonnenen ist durch Misch-Schmelzpunkt sowie
die NMR- und IR-Spektren gesichert. Das syn/anti-Verhältnis
ist das gleiche wie bei der vorhergehend beschriebenen Substanz.

Δ^4-Isoheptensäure

Bis(1-carboxy-4-methyl-π-allyl-(3,5)-palladiumchlorid) (L)

4,3 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 6,2 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 2 Stdn. bei 10° gerührt und anschliessend 1 Stde. auf 40° erwärmt. Das sich sofort beim Vermischen der Reaktionspartner abscheidende Palladium wird nach Beendigung der Reaktion abfiltriert (0,93 g, entspr. 36 %). Das Filtrat wird mit Chloroform extrahiert, der Extrakt mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Es hinterbleibt ein kristalliner zitronengelber Komplex, der sich aus Aethanol umlösen lässt, sich dabei aber bereits bei 40° zersetzt. Ausbeute: 0,65 g (10 %). Die gelben würfelförmigen oder polyedrischen Kristalle beginnen sich bereits bei 140-145° zu zersetzen und besitzen keinen Schmp. Bei 170-178° beobachtet man jedoch ein Sintern der Substanz. Beim Stehen an der Luft zersetzt sich die Verbindung in 1-2 Wochen.

3,991 mg Substanz		4,657 mg CO_2		1,490 mg H_2O		1,532 mg Asche	
$(C_7H_{11}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	31,25	H	4,12	Pd	39,55
(538,0)	Gef.	C	31,84	H	4,18	Pd	38,39

Darstellungsversuche bei erhöhten Reaktionstemp. (50-100°) lassen die Ausbeute auf 6-8 % absinken, während die Pd-Ausscheid. auf 50-65 % ansteigt.

Δ^4-Isoheptensäuremethylester

Bis(1-carbomethoxy-4-methyl-π-allyl-(3,5)-palladiumchlorid) (LI)

1,33 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 2,2 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 2,5 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Sofort nach dem Vereinigen der Reaktionspartner beobachtet man eine starke Trübung. Nach Beendigung der Reaktion wird vom ausgeschiedenen Pd abfiltriert (0,102 g, entspr. 13 %) und das Filtrat mit Chloroform extrahiert. Der so erhaltene braungelbe Chloroformextrakt wird mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet und 10-15 Min. mit Aktivkohle behandelt. Anschliessend wird das Chloroform abgezogen und der ölige Rückstand mit etwas Aethanol versetzt. Nach einigen Stdn. im Kühlschrank

scheiden sich gelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit Aether ewaschen und getrocknet werden: 0,19 g (9 %). Die zitro-engelben Polyeder schmelzen bei 130-134° unter Zersetzung; sie lösen sich in Aceton und Chloroform und zersetzen sich beim Aufbewahren (auch in braunen Flaschen) im Laufe von -2 Wochen.

1,326 mg Substanz		5,364 mg CO_2		1,800 mg H_2O		1,556 mg Asche	
$(C_8H_{13}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	33,94	H	4,63	Pd	37,59
(566,1)	Gef.	C	33,84	H	4,66	Pd	35,97

Citronellsäure

Bis(1-carboxy-3,7-dimethyl-π-allyl-(6,8)-palladiumchlorid) (LII)

2,00 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 2,95 g Citro-nellsäure (Molverhältnis 1:1,5) umgesetzt. Die $PdCl_2$-Lösung wird auf 0-5° abgekühlt und dann die Citronellsäure (gelöst in wenig Eisessig) zugetropft. Man beobachtet sofort eine braunschwarze Trübung und langsam beginnende Palladiumab-scheidung. Es wird 2 Stdn. bei 0° gerührt, dann lässt man langsam auf Raumtemp. kommen und erhitzt dann 30 Min. zum Sieden; 1,1 g (90 %). Palladium wird abgesaugt. Man extra-hiert mit Chloroform, trocknet wie üblich und behandelt den Extrakt bei 50-60° mit Aktivkohle. Nach dem Einengen bleibt wenig braungelbes Harz, das man mit heissem hochsied. Petrol-äther behandelt. Der Petrolätherextrakt wird eingeengt. Nach mehrtäg. Stehen im Kühlschrank kommen zitronengelbe Kristalle, die sich in Aceton gut lösen, in Chloroform und Petroläther unlöslich sind. Ausbeute: 0,24 g (7 %). Die Verbindung be-ginnt sich bei 140° zu zersetzen, hat sich bei 160-163° voll-ständig schwarz gefärbt und beginnt bei 182° zu sintern.

,849 mg Substanz		5,439 mg CO_2		1,880 mg H_2O		1,338 mg Asche	
$C_{10}H_{17}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	38,61	H	5,51	Pd	34,20
622,2)	Gef.	C	38,56	H	5,46	Pd	34,76

Citronellsäuremethylester

Bis(1-carbomethoxy-3,7-dimethyl-π-allyl-(6,8)-palladiumchlorid)(LI

2,00 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 4,25 g Citronellsäuremethylester (Molverhältnis 1:2) 0,5 Stde. bei Raumtemp. und anschliessend 2 Stdn. bei 100° gerührt; 0,91 g Palladium (76 %). Man extrahiert mit Chloroform, wäscht mehrmals mit Wasser, trocknet und behandelt 5 Min. bei 50° mit Tierkohle. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt ein rotgelbes, an der Luft schnell verharzendes Oel, das mit heissem hochsied. Petroläther mehrfach extrahiert wird. Die vereinigten Extrakte werden auf ein kleines Vol. eingeengt und mehrere Tage im Kühlschrank aufbewahrt. Es scheidet sich ein zähes gelbes Oel (0,18 g, 5 %) ab, das schnell verharzt und sich nicht zur Kristallisation bringen lässt. An der Luft trocknet die Substanz lackartig. Die Substanz zerfliesst bei 111-113° und zersetzt sich bei 120°. Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum der Verbindung sichert die π-Allylstruktur analog der aus Citronellsäure gewonnenen Verbindung.

α-Isopropenyl-propionsäure

Bis(2-(α-carboxy-äthyl)-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIIa) und Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIIb)

0,80 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,02 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 3 Stdn. bei 85-90° gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit trennt man vom Palladium (0,39 g, 81 %) ab und extrahiert mit Chloroform. Den mit Natriumsulfat getrockneten Extrakt behandelt man mit Aktivkohle. Beim Abziehen des Chloroforms bleibt ein rötliches Oel, das man mit etwas Aethanol versetzt und im Kühlschrank aufbewahrt. Nach mehreren Tagen sind 30 mg (3 %) gelbe Substanz auskristallisiert. Die zitronengelben Plättchen zersetzen sich bei 130-140°, bei 212° sintert die Substanz stark zusammen.

5,200 mg Substanz		5,420 mg CO_2		1,670 mg H_2O		2,173 mg Asche	
$(C_6H_9O_2PdCl)_2$	Ber.	C	28,26	H	3,55	Pd	41,72
(510,0)	Gef.	C	28,44	H	3,59	Pd	41,79

Aus Mangel an Substanz konnte ein NMR-Spektrum des Komplexes nicht aufgenommen werden.

Trimethyl-acrylsäure

Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIIb)

0,31 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 0,4 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 3 Stdn. bei 100° gerührt. Eine Aufhellung der Reaktionslösung beim Vereinigen der Reaktionspartner wird nicht beobachtet. Jedoch scheidet sich sehr bald Palladium aus (0,13 g, 70 %). Man rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp. und extrahiert mit $CHCl_3$. Nach dem Trocknen und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt wenig gelbes Oel, das mit etwas Aethylalkohol aufgenommen und im Kühlschrank aufbewahrt wird. Nach mehreren Tagen erhält man wenig 0,06 g (13 %) gelbe spiessförmige Kristalle, die man absaugt und mit Aether wäscht. Zers.-P. 160-170°. Der Komplex ist mit dem aus Methyl-isopropenyl-malonsäure dargestellten identisch, wie der Vergleich der IR- und NMR-Spektren beweist.
Beim Umkristallisieren der Substanz aus Aethylalkohol wurde laut NMR-Spektrum eine geringe Menge verestert. Eine Veresterung mit Diazomethan gelang jedoch nicht. Es trat Zersetzung unter Pd-Abscheidung ein. Dabei hat sich Polymethylen gebildet.

α,α-Dimethyl-α-isopropenyl-essigsäure

Bis(2-(α-carboxy-isopropyl)-π-allyl-palladiumchlorid) (XXVII)

4,2 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,1 g Olefin (Molverhältnis 1:1) 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt, wobei sich die Lösung zusehends aufhellt. Nach etwa 30 Min. beginnt der gelbe Allylkomplex auszufallen. Man saugt ab, wäscht mit Wasser und Aether gut nach und trocknet im Exsiccator über KOH. Die Verbindung zersetzt sich in Aethanol bereits bei 50-60° und ist in fast allen org. Lösungsmitteln unlöslich: 3,8 g (60 %) gelbe verfilzte Nadeln, die bei 120-122° schmelzen; jedoch tritt bereits bei 100-110° teilweise Zersetzung unter Pd-Ausscheidung ein.

4,191 mg Substanz		4,840 mg CO_2		1,450 mg H_2O		1,699 mg Asche	
$(C_7H_{11}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	31,25	H	4,12	Pd	39,55
(538,0)	Gef.	C	31,52	H	3,87	Pd	40,54

Das in NaOD/D_2O wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung nur unter Schwierigkeiten erhältliche NMR-Spektrum zeigt im Allylbereich 2 gleich starke Signale bei 5,46τ und 5,71τ .

α-Isopropenyl-propionsäureäthylester

Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIb) und Bis 2-(α-carbäthoxy-äthyl)-π-allyl-palladiumchlorid (XIIa)

1,23 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 2,0 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 2 Stdn. bei 100° gerührt. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner beobachtet man eine starke Trübung. Die Palladiumabscheidung beginnt sofort; man filtriert von 0,27 g (36 %) ab und rührt noch 1 Stde. bei Raumtemp. Dann wird mit Chloroform extrahiert, mit Wasser gewaschen und mit Natrimsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels erhält man wenig gelbes Oel, das man in warmem Aethanol aufnimmt und mit Aktivkohle behandelt. Anschliessend engt man auf ein kleines Volumen ein. Während längerem Stehen im Kühlschrank kristallisiert der gelbe Allylkomplex aus: 70 mg (4 %). Durch Umkristallisieren aus Aethanol erhält man zitronengelbe, nadel- und balkenförmige Kristalle vom Schmp. 40-41° und Zers.-P. 160°.
Aus dem in $CDCl_3$ aufgenommenen NMR-Spektrum ist ersichtlich, dass das Produkt 73,5 % der Verbindung (XIIa) enthält und nur 26,5 % (XIIb). Die τ-Werte der einzelnen Signale sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Trimethyl-acrylsäure-äthylester

Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XXIIb)

1,23 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 2 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei 100° gerührt; 0,13 g (17 %) Palladium. Wie vorstehend arbeitet man auf und erhält 0,30 g (15 %) Allylkomplex in zitronengelben Säulen. Nach dem Um-

kristallisieren aus Aethanol schmilzt die Substanz bei 70-71° zu einer gelben Flüssigkeit, die sich bei 135-145° zersetzt.

Das in $CHCl_3$ aufgenommene UV-Spektrum besitzt das für π-Allylkomplexe typische Aussehen:

$$\lambda_{max} = 248\ m\mu\ (\log \varepsilon = 4{,}28)$$

$$\lambda_{max} = 338\ m\mu\ (\log \varepsilon = 3{,}33)$$

Die Identität der Verbindung mit der aus Methyl-isopropenylmalonsäuremonoäthylester erhaltenen ist aus den NMR- und IR-Spektren klar ersichtlich.

Methallylcyanid

Bis(2-methyl-1-cyan-π-allyl-palladiumchlorid) (XL)

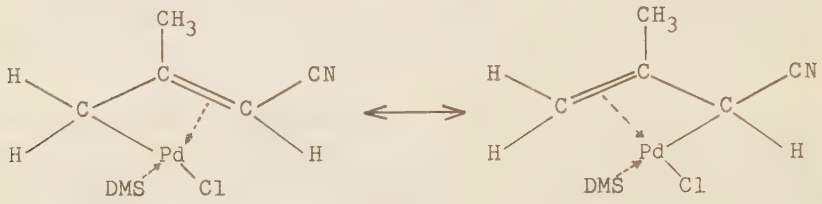
2,17 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,5 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) 6 Stdn. bei 100° gerührt. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner ist eine leichte Trübung zu beobachten, jedoch keine Aufhellung der Lösung. Nach 2 Stdn. wird vom ausgeschiedenen Palladium (0,06 g, 5 %) abfiltriert und das zitronengelbe Filtrat weiter gerührt. Gegen Ende der Reaktion lässt man auf Raumtemp. abkühlen, wobei der Allylkomplex ausfällt. Nach dem weiteren Abkühlen im Kühlschrank wird abgesaugt und mit Wasser und Aether gewaschen. Durch längeres Stehenlassen der Mutterlauge im Kühlschrank erhält man eine weitere Fraktion, zus. 1,96 g (72 %) zitronengelbe Stäbchen vom Zers.-P. 175-180°. Die Verbindung sintert bei 193°.

3,449 mg Substanz 0,186 ccm N_2 bei 23° und 726 Torr
5,952 mg " 6,963 mg CO_2 1,760 mg H_2O 3,352 mg Asche

$(C_5H_6NPdCl)_2$	Ber.	C 27,05	H 2,73	Pd 47,94	N 6,31
(443,9)	Gef.	C 27,33	H 2,83	Pd 48,22	N 5,94

Da die Substanz in den geeigneten Lösungsmitteln vollkommen unlöslich ist, lassen sich keine NMR-Spektren anfertigen. Acetonitril und Dimethylsulfoxyd, in denen sich die Verbindung löst, überführen den π-Allyl- in einen σ-Allylkomplex wie J. Powell, S.D. Robinson und B.L. Shaw [72] sowie G.L. Statton und K.C. Ramey [73)74)] zeigten. Auch unsere NMR-Auf-

nahmen der in Hexadeuterodimethylsulfoxyd bzw. Deuteropyridin gelösten Substanz müssen unter Annahme eines σ-Komplexes der folgenden Formel interpretiert werden:



α-Isopropenyl-propionsäure-nitril (a)
Trimethyl-acrylsäure-nitril (b)

Bis(1,2-dimethyl-1-cyan-π-allyl-palladiumchlorid)(XLI)

1,29 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,04 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Das Olefin wurde als Gemisch der beiden Doppelbindungsisomeren (65:35) eingesetzt. Beim Zusammengeben der Reaktionspartner beobachtet man eine sofortige Aufhellung der Lösung von dunkelbraun nach zitronengelb. Keine Pd-Abscheidung. Nach etwa 30 Min. fällt zitronengelber Komplex aus. Man rührt noch 1½ Stdn. nach und lässt noch 1 Stde. im Kühlschrank stehen. Dann wird abgesaugt und mit Wasser und Aether gewaschen. Die teilweise durch rotbraunen Olefinkomplex verunreinigte Verbindung wird in 70-proz. Essigsäure mit Aktivkohle behandelt und aus demselben Lösungsmittel umgelöst; 0,45 g (26 %) zitronengelbe Plättchen, die sich bei 165° zersetzen und bei 175° sintern. Der Komplex ist gut löslich in Aceton und Chloroform.
Die Verbindung ist mit der aus α-Methyl-α-isopropenyl-cyanessigsäure erhaltenen identisch. Der Beweis wurde mittels IR- und NMR-Spektren erbracht.

α-Nitro-isobutylen

1,75 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,5 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) 6 Stdn. bei 100° gerührt. Beim Vereinigen der Reaktionspartner bemerkt man keine Aufhellung. Es

scheidet sich 0,75 g (72 %) Palladium ab. Beim Kühlen des Filtrates kristallisiert eine zitronengelbe Verbindung 0,215 g (9 %) aus, die mit Wasser und Aether gewaschen und getrocknet wird. Die zitronengelben stäbchenförmigen Kristalle zersetzen sich ab 180° allmählich unter Pd-Ausscheidung. Bei 230° ist die Verbindung rein schwarz. Sie ist in allen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich, so dass eine Reinigungsoperation nicht vorgenommen werden konnte. Bei der heissen Extraktion mit Aethanol löst sich jedoch im Laufe einiger Stdn. so viel, dass ein qualitatives UV-Spektrum aufgenommen werden konnte, das das für π-Allylkomplexe charakteristische Aussehen besitzt.
Eine Wiederholung der Umsetzung bei milderen Reaktionsbedingungen (6 Stdn./80°) erbrachte eine höhere Ausbeute von 12 %.

(III 3) Darstellung der π-Allylkomplexe aus Malonsäurederivaten

Isopropylidenmalonsäure

Bis (2-methyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (VIII)

1,22 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,0 g Olefin (Molverhältnis 1:1) 6 Stdn. bei 100° gerührt. Eine Aufhellung der Lösung beim Zusammengeben der Reaktionspartner tritt nicht ein. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird von 0,20 g (27 %) Palladium abfiltriert, dann über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt, wobei der zitronengelbe Komplex ausfällt (0,30 g, 18 %). Die Verbindung ist in fast allen org. Lösungsmitteln unlöslich; in Aethanol löst sie sich mässig, lässt sich aber wegen der teilweise stattfindenden Veresterung daraus nicht umkristallisieren.
Die wiederholte Darstellung bei verlängerter Reaktionszeit (9 Stdn./100°) erbrachte eine optimale Ausbeute von 25 %.
Zers.-P. 163°.

6,297 mg Substanz		5,850 mg CO_2		1,720 mg H_2O		2,654 mg Asche	
$(C_5H_7O_2PdCl)_2$	Ber.	C	24,92	H	2,93	Pd	44,16
(481,9)	Gef.	C	25,35	H	3,06	Pd	42,15

Die Identität mit den aus Isopropenyl-essigsäure und ß,ß-Dimethyl-acrylsäure erhaltenen Substanzen ist durch IR- und NMR-Spektren (aufgenommen in NaOD/D_2O) gesichert. Laut NMR-Analyse ist die Substanz ein syn/anti-Isomerengemisch von 64:36.

Isopropyliden-malonsäure-monoäthylester

Bis(2-methyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XVIII)

1,02 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,0 g Olefin 6 Stdn. bei 100° gerührt. Keine Aufhellung beim Vereinigen der Reaktionspartner. Nach Ablauf der Reaktionszeit waren 0,15 g Pd ausgefallen (24 %). Man rührt noch 2 Stdn. bei Raumtemp. nach, wobei der zitronengelbe Komplex ausfällt. Er wird abgesaugt, gut mit Wasser und Aether gewaschen und aus 80-proz. Essigsäure umkristallisiert; 0,38 g (25 %) spiessförmige Kristalle, die sich gut in Chloroform lösen und bei 165-168° unter Zersetzung schmelzen.
Längere Reaktionszeit erbrachte keine Ausbeuteverbesserung.

3,346 mg Substanz		3,798 mg CO_2		1,220 mg H_2O		1,303 mg Asche	
$(C_7H_{11}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	31,25	H	4,12	Pd	39,55
(538,0)	Gef.	C	30,97	H	4,08	Pd	38,94

Mit den aus α-Isopropenyl-essigsäureäthylester und ß,ß-Dimethyl-acrylsäure-äthylester erhaltenen Verbindungen ist dieser Komplex den Aussagen der NMR- und IR-Spektren zufolge identisch. Aus dem NMR-Spektrum ergibt sich, dass die Substanz ein syn/anti-Isomerengemisch von 74:26 darstellt.

Methyl-isopropenyl-malonsäure

Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIIb)

8,8 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 7,9 g Olefin (Molverhältnis 1:1) 3 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Sofort nach dem Vereinigen der Reaktionspartner hellt sich die Lösung auf und wird zitronengelb. Keine Pd-Ausscheidung. Nach 1 Stde. beginnt eine gelbe Substanz auszufallen, die abgesaugt, mit Wasser und Aether gut gewaschen und getrocknet wird, 12,4 g (98 %). Der in siedendem Aethanol längere Zeit stabile Komplex

zersetzt sich bei 165-170°, bei 216-218° sintert er stark zusammen. Er lässt sich aus Aethanol mit Vorsicht umkristallisieren, man erhält gelbe Plättchen. In fast allen anderen org. Lösungsmitteln ist die Verbindung unlöslich.

5,670 mg Substanz		5,872 mg CO_2		1,790 mg H_2O		2,366 mg Asche	
$(C_6H_9O_2PdCl)_2$	Ber.	C	28,26	H	3,55	Pd	41,72
(510,0)	Gef.	C	28,26	H	3,53	Pd	41,73

Kernresonanzspektrum: Tabelle 18.
Auch in Wasser in guten Ausbeuten darstellbar.
Ebenfalls quantitativ verläuft die Umsetzung von α-Methyl-α-isopropenyl-malonsäure mit $PdBr_2$ in 50-proz. Essigsäure. Die dabei erhaltene krist. Verbindung $(C_6H_9O_2PdBr)_2$ (LXI) ist nach Ausweis des in NaOD/D_2O aufgenommenen NMR-Spektrums strukturell identisch mit der aus $PdCl_2$ erhaltenen Substanz. Zers.-P. 194°.

Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester

Bis(1,2-dimethyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIb)

0,95 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,0 g Olefin (Molverhältnis 1:1) 1 Stde. bei 60° gerührt. Man beobachtet sofort eine starke Aufhellung der Lösung über weinrot nach gelb. Die zitronengelbe Lösung wird mit Chloroform ausgeschüttelt, der Extrakt mit Wasser gewaschen, mit gegl. Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Den Rückstand nimmt man mit 40° warmem Aethanol auf und behandelt ihn mit Aktivkohle. Nach dem Einengen auf ein kleines Volumen und Abkühlen kristallisiert der gelbe Allylkomplex aus, 0,95 g (63 %).

5,291 mg Substanz		6,601 mg CO_2		2,200 mg H_2O		1,987 mg Asche	
$(C_8H_{13}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	33,95	H	4,63	Pd	37,59
(566,1)	Gef.	C	34,05	H	4,65	Pd	37,55

Molgewicht: Gef. 558 (in Aceton, Mechrolab VPO)

Nach dem Umkristallisieren aus Aethanol schmelzen die stäbchenförmigen Kristalle bei 70-72°. Die hellgelbe Schmelze zersetzt sich bei 135-145°.
Die Umsetzung von Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthyl-

ester mit $PdBr_2$ wurde analog durchgeführt. In ähnlichen Ausbeuten erhält man zitronengelbe Kristalle, die bei 84-86° zu einer rotgelben Flüssigkeit schmelzen und sich bei 163° zersetzen.
Die so erhaltene Verbindung $(C_8H_{13}O_2PdBr)_2$ (LX) ist nach den Aussagen des in $CDCl_3$ aufgenommenen NMR-Spektrums strukturell identisch mit der aus $PdCl_2$ erhaltenen Substanz.

Methyl-isopropenyl-malonsäure-monoamid

Bis(1,2-dimethyl-1-carboxyamid-π-allyl-palladiumchlorid) (LIV)

0,53 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 0,48 g Olefin (Molverhältnis 1:1) 2 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Die Lösung hellt sich allmählich auf und färbt sich gelb. Nach einer halben Stde. fällt zitronengelber Komplex aus. Palladium scheidet sich nicht ab. Nach 2 Stdn. kühlt man noch ½ Stde., saugt ab und wäscht gründlich mit Wasser und Aether nach. Rohausbeute: 0,73 g (95 %).
Die tafelförmigen Kristalle zersetzen sich bei 194° und sind in fast allen org. Lösungsmitteln unlöslich. In verd. und konz. Natronlauge löst sich der Komplex in Spuren.

3,716 mg Substanz		0,176 ccm N_2 bei 26° und 715 Torr							
5,890 mg "		6,126 mg CO_2		2,110 mg H_2O		2,629 mg Asche			
$(C_6H_{10}NOPdCl)_2$	Ber.	C	28,37	H	3,97	Pd	41,89	N	5,51
(508,0)	Gef.	C	28,38	H	4,09	Pd	44,63	N	5,07

Methyl-isopropenyl-cyan-essigsäure

Bis(1,2-dimethyl-1-cyan-π-allyl-palladiumchlorid) (XLI)

2,53 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,0 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) 2 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Starke Aufhellung nach weinrot, nach einer Stde. ist die Lösung zitronengelb und der Allylkomplex beginnt auszufallen.
Man stellt die Lösung für einige Stdn. in den Kühlschrank, filtriert ab und wäscht mit Wasser und Aether.
Durch längeres Stehen im Kühlschrank lassen sich aus der Mutterlauge weitere Fraktionen gewinnen; zus. 2,63 g (79 %).

Aus 70-proz. Essigsäure erhält man zitronengelbe Plättchen, die sich bei 165° zersetzen und bei 175° sintern. Die Kristalle lösen sich gut in Aceton und Chloroform, nicht aber in Aethanol.

3,713 mg Substanz		4,179 mg CO_2		1,180 mg H_2O		1,640 mg Asche			
3,766 mg "		0,206 ccm N_2 bei 24° und 728 Torr							
$(C_6H_8NPdCl)_2$	Ber.	C	30,53	H	3,42	Pd	45,09	N	5,94
(472,0)	Gef.	C	30,71	H	3,56	Pd	44,17	N	6,02

Das in Chloroform aufgenommene UV-Spektrum zeigt die für π-Allylkomplexe charakteristische Form.

λ_{max} = 244 mμ (log ε = 4,32)

λ_{max} = 345 mμ (log ε = 3,35)

Aethyl-isopropenyl-malonsäure-monoäthylester

Bis(2-methyl-1-äthyl-1-carbäthoxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIX)

0,86 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure und 1,0 g Olefin (Molverhältnis 1:1) werden bei Raumtemp. ½ Stde. gerührt, wobei eine deutliche Aufhellung zu beobachten ist. Anschliessend wird 3 Stdn. auf 50-60° erwärmt. Die nun zitronengelbe Lösung rührt man dann noch 1 Stde. bei Raumtemp., dabei fällt der Allylkomplex als gelber Niederschlag aus. Nach dem Kühlen wird abgesaugt und mit Wasser und gekühltem Petroläther gewaschen. Die Verbindung ist gut in Aether, Benzol und Chloroform löslich und lässt sich aus Petroläther umkristallisieren, 1,05 g (71 %). Der Komplex schmilzt bei 110-112°, bei 155-160° tritt Zersetzung ein.

6,667 mg Substanz		8,919 mg CO_2		3,080 mg H_2O		2,356 mg Asche			
$(C_9H_{15}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	36,39	H	5,09	Pd	35,81		
(594,1)	Gef.	C	36,51	H	5,19	Pd	35,34		

Molgewicht: Gef. 564 (Chloroform, Mechrolab VPO)

Die Struktur der Verbindung ist durch das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum sowie das UV-Spektrum, das das für Allylkomplexe charakteristische Aussehen hat, gesichert.

λ_{max} = 248 mμ (log ε = 4,35)

λ_{max} = 342 mμ (log ε = 3,41)

Methyl-isobuten-(2)-yl-malonsäure

Bis(1,2,3-trimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XX)

1,0 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,0 g Olefin (Molverhältnis 1:1) 2 Stdn. bei Raumtemp. und anschliessend 1 Stde. bei 60° gerührt. Kurz nach dem Vereinigen der Reaktionspartner scheidet sich Palladium aus, das nach Ende der Reaktion abfiltriert wird (0,23 g, 38 %). Beim anschliessenden Kühlen fällt gelber Allylkomplex aus, vermischt mit Palladium, das nicht abgetrennt werden kann. Es wird abfiltriert und mit Aether nachgewaschen. Rohausbeute: 0,52 g (34 %). Die Substanz ist in allen org. Lösungsmitteln unlöslich, in Natronlauge zersetzt sie sich so schnell, dass ein NMR-Spektrum nicht aufgenommen werden kann. Der Komplexanteil der Substanz besteht aus dachziegelartig übereinanderliegenden Plättchen. Zers.-P. 170°, der Beginn kann wegen des schon vorhandenen Metalls schlecht erkannt werden. Seine Struktur dürfte analog den übrigen unter Decarboxylierung sich bildenden Komplexen sein.

Aethyl-isobuten-(2)-yl-malonsäure [67]

Bis(1-carboxy-1-äthyl-2,3-dimethyl-π-allyl-palladiumchlorid) (XXI)

0,46 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 1,0 g Olefin (Molverhältnis 1:2) 6 Stdn. bei Raumtemp. gerührt. Man beobachtet eine starke Aufhellung der Lösung, der nach 3-4 Min. eine rasche Dunkelfärbung mit Pd-Ausscheidung folgt (0,09 g, 33 %). Beim anschliessenden Kühlen auf 0° fällt 0,26 g (21 %) mit Pd vermischter grünlicher Komplex aus.
Die Verbindung löst sich nicht in den herkömmlichen org. Lösungsmitteln. In Natronlauge zersetzt sie sich fast momentan, so dass ein NMR-Spektrum zur Identifizierung nicht angefertigt werden kann. Alle Reinigungsversuche versagen. Durch Aufschlämmen in Aether und Abdekantieren des oberen Teils (geringe Sedimentationsgeschwindigkeit) lässt sich eine Teilreinigung erzielen. Zers.-P. 187-200°.

3,732 mg Substanz		3,682 mg CO_2		1,220 mg H_2O		1,839 mg Asche	
$(C_8H_{13}O_2PdCl)_2$	Ber.	C	33,94	H	4,63	Pd	37,59
(566,1)	Gef.	C	26,92	H	3,66	Pd	49,28

Das Analysenergebnis bestätigt die Verunreinigung der Substanz durch elementares Pd. Das berechenbare C/H-Verhältnis beträgt 8:12,9 und stimmt mit dem der erwarteten Verbindung (8:13) überein.

Zieht man das überschüssige Palladium vom gefundenen Wert ab, so errechnet sich folgendes Analysenergebnis:

3,032 mg Substanz		3,682 mg CO_2		1,220 mg H_2O		1,139 mg Asche
	Gef.	C	33,14	H	4,50	Pd 37,59

(III 4) Die Umsetzung cyclischer Carbonsäuren mit $PdCl_2$

Δ^1-Cyclohexenylmalonsäure (XXXIII)

π-Allyl-komplex der Δ^1-Cyclohexenyl-malonsäure (XXXIV)

1,91 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 2,8 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) 3 Stdn. bei 80° gerührt. Deutliche Aufhellung und geringe Palladiumabscheidung (0,05 g, 4 %). Das Filtrat wird noch 1 Stde. bei Raumtemp. gerührt. Man lässt mehrere Tage im Kühlschrank stehen. Die zitronengelben Kristalle werden abgesaugt, mit Wasser und Aether gewaschen und aus 50-proz. Essigsäure umkristallisiert, 2,77 g (75 %). Gelbe Plättchen, die bei 160-161° sintern. Zersetzung beginnt jedoch schon bei 140-145°. Löslich in Chloroform und Aceton.

5,386 mg Substanz		6,214 mg CO_2		1,840 mg H_2O		1,677 mg Asche
($C_9H_{11}O_4PdCl \cdot H_2O$)	Ber.	C	31,51	H	3,82	Pd 31,02
(343,0)	Gef.	C	31,48	H	3,82	Pd 31,14

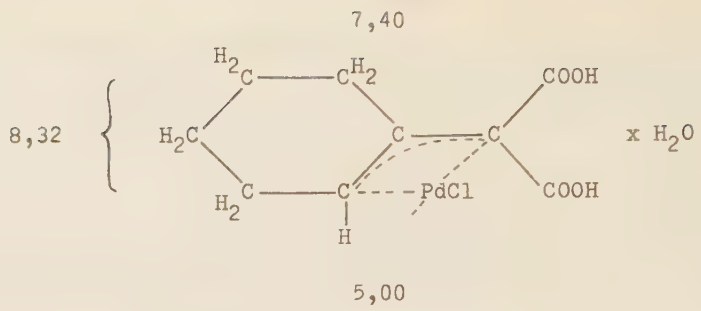
Das in Aethanol aufgenommene UV-Spektrum hat die folg. Maxima:

$$\lambda_{max} = 210\ m\mu\ (\log \varepsilon = 4,19)$$

$$\lambda_{max} = 242\ m\mu\ (\log \varepsilon = 4,09)$$

$$\lambda_{max} = 353\ m\mu\ (\log \varepsilon = 3,33)$$

Die NMR-Spektren, aufgenommen in $NaOD/D_2O$ und in $(CD_3)_2CO$, beweisen die Allylstruktur und den H_2O-Gehalt der Verbindung. Folgendes Strukturbild enthält die in Deutero-Natronlauge erhaltenen NMR-Signale.



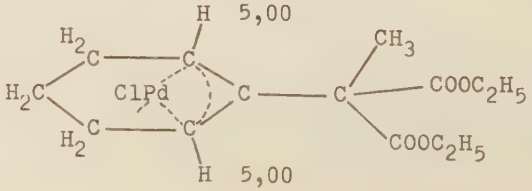
XXXIV

Die Entfernung des Wassermoleküls aus dem Allylkomplex durch zehnstünd. Erhitzen der Substanz auf 70° bei 1 Torr gelang nicht.

Die Umsetzung der übrigen Malonsäurederivate erfolgte nach der allg. Vorschrift.

Methyl(Δ^1-cyclohexenyl)-malonsäure (XXXV)

Ansatz im Molverhältnis 1:1, Reaktionsbedingungen: 2 Stdn./60° Palladiumabscheidung: 89 %.
Sofort nach dem Vereinigen der Reaktionspartner Pd-Abscheidung. Ein weiterer Ansatz bei Raumtemp. verlief während einiger Stdn. ebenfalls unter vollständiger Pd-Abscheidung. Die Bildung eines Allylkomplexes wurde nicht beobachtet. Als Durchreaktionsprodukt bildete sich kein Cyclohexanon, wie eine Prüfung mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin ergab, dagegen entstand eine klare viskose Flüssigkeit vom Kp. 108-110°/1 mm, dem Brechungsindex n_D^{20} = 1,5038 und dem Molgewicht 169 (Benzol, Mechrolab VPO).
Die entsprechende Diäthylesterverbindung, Methyl(Δ^1-cyclohexenyl)-malonester, bildet schon bei Raumtemp. in 1 Stde. mit $PdCl_2$ in 35 % Ausbeute ohne Palladiumausscheidung einen Allylkomplex (XXXVII), dessen Struktur durch das in Deuterochloroform aufgenommene NMR-Spektrum bestätigt wird. Gelbe Plättchen, Zers.-P. 120-125°.



XXXVI

Cyclohexyliden-cyanessigsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:1, Reaktionsbedingungen: 2 Stdn./100°
Palladiumabscheidung: 51,5 %.
Keine Aufhellung der Reaktionslösung, die auf eine Allylkomplexbildung schliessen lässt. Pd-Abscheidung langsam.

Cyclopentyliden-malonsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:1; 3 Stdn./25°, Pd-Abscheidung 25,5 %.
Beim Vereinigen keine Veränderung der Reaktionslösung, nach 4-6 Min. plötzliche Dunkelfärbung und Pd-Abscheidung.

Δ^1-Cyclohexenyl-essigsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:2; ½ Stde./60°, Pd-Abscheidung 100 %.
Bei Raumtemp. erfolgt keine Veränderung der Reaktionslösung.

Δ^1-Cyclohexenyl-essigsäureäthylester

Ansatz im Molverhältnis 1:2; 1 Stde./70°, Pd-Abscheidung 97 %.
Bei Raumtemp. verändert sich die Reaktionslösung nicht.

4-Methyl-hexen-(3)-säure-(6)

Ansatz im Molverhältnis 1:2; 1 Stde./25°, Pd-Abscheidung 100 %.
Bei 5° Reaktionstemp. entstanden im Verlaufe 1 Stde. 40-50 % Pd. Der Chloroformextrakt war tief gelb gefärbt, nach dem Abziehen des Lösungsmittels bei 5-10° im Vakuum schied sich der Rest des Palladiums ab. Dieses Verhalten legt den Gedanken nahe, dass wenigstens die Hälfte des Palladiummetalls auf dem Wege der Durchreaktion II. Art entstanden ist.

(III 5) Darstellung von π-Allylkomplexen aus Diencarbonsäuren

Linolsäure

π-Allyl-palladiumchlorid-komplex der Linolsäure (LV)

1,23 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,0 g Olefin

(Molverhältnis 1:1,5) 24 Stdn. bei Raumtemp. geschüttelt. Der Komplex fällt in Form braungelber Klumpen aus. Keine Palladiumabscheidung. Der gelbe Chloroformextrakt wird mit H_2O gewaschen und mit gegl. Natriumsulfat getrocknet sowie bei 50° mit Aktivkohle behandelt. Nach dem Einengen hinterbleibt ein zähes gelbes Oel, das wenig Kristallisationsneigung zeigt. Es wird mit einem Gemisch von Petroläther/Chloroform (9:1) mehrfach heiss extrahiert. Nach dem Abkühlen des Extraktes scheidet sich die Verbindung als gelbe amorphe Substanz ab, 0,32 g (11 %). Der in Chloroform gut lösliche Komplex schmilzt bei 113-115° zu einer orangegelben Schmelze, die sich bei weiterer Temperaturerhöhung langsam zersetzt.

3,239 mg Substanz		6,056 mg CO_2	2,160 mg H_2O	0,871 mg Asche	
$(C_{18}H_{31}O_2PdCl)_2$	Ber.	C 51,32	H 7,42	Pd 25,26	
(842,6)	Gef.	C 51,02	H 7,46	Pd 26,89	

Das in Aethanol aufgenommene UV-Spektrum beweist, dass ein ungesättigter π-Allylkomplex vorliegt (vgl. S.48).

Linolsäuremethylester

π-Allyl-palladiumchlorid-komplex aus Linolsäuremethylester (LVI)

1,23 g $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure werden mit 3,0 g Olefin (Molverhältnis 1:1,5) mehrere Tage bei Raumtemp. geschüttelt, wobei sich die Lösung zusehends aufhellt. Es wird mit Chloroform extrahiert und wie vorhergehend beschrieben aufgearbeitet. Das resultierende harzige Oel wird mit Petroläther/Chloroform (9:1) heiss extrahiert.
Nach mehrfacher Extraktion werden die vereinten Extrakte gekühlt und es scheidet sich 0,30 g (10 %) gelber Allylkomplex als amorphe Substanz ab. Schmp. 106-108°. Die rosafarbene Schmelze zersetzt sich bei 120°.

4,100 mg Substanz		7,620 mg CO_2	2,740 mg H_2O	0,910 mg Asche	
3,890 mg "		7,250 mg CO_2	2,650 mg H_2O	0,994 mg Asche	
$(C_{19}H_{33}O_2PdCl)_2$	Ber.	C 52,42	H 7,64	Pd 24,44	
(870,6)	Gef.	C 50,72	H 7,48	Pd 22,20	
		C 50,86	H 7,62	Pd 25,55	
Molgewicht:	Gef.	906 (in Benzol Mechrolab VPO)			

Das in $CDCl_3$ aufgenommene NMR-Spektrum beweist, dass ein ungesättigter π-Allylkomplex vorliegt.

IV 1a) Durchreaktion und Komplexausbeute bei verschiedenen Reaktionsbedingungen

Umsetzung von ß,ß-Dimethylacrylsäure mit $PdCl_2$ (Molverh. 1:1) in 50-proz. Essigsäure

Tabelle 20
Bildung von Allylkomplex und Pd in Abhängigkeit von der Reaktionstemp.*

RK-Temp. (°C)	Zeit (Stdn.)	Allylkomplex (%)	Pd (%)
50	1	0	0
60	4	0	wenig
80	4	1	10
100	4	2	17
120 x	4	3,5	18
130 x	4	4	n.best.
150 x	4	0	71

x Oelbadtemperaturen

Tabelle 21
Abhängigkeit der Allylkomplexausbeute vom Molverhältnis der Reaktionspartner.

Molverhältnis $PdCl_2$:Olefin	RK-Beding.	Allylkomplex (%)	Pd-Aussch. (%)
1:1	100°/6 Stdn.	12,5	36
1:2	100°/6 Stdn.	26,5	50
1:3	100°/6 Stdn.	21	49

* Ab 120° Reaktionstemp. wurden die Umsetzungen in einem Laborautoklaven ausgeführt.

(IV 1e) Ungesättigte Carbonsäuren die keine Allylkomplexe bilden

Methacrylsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:2; Reaktionsbedingungen: 5 Stdn./25°.
Pd-Abscheidung: 15 %.
Erhitzte man 2 Stdn. auf 100°, so war die Pd-Abscheidung vollständig.

Citraconsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:2; Reaktionsbedingungen: 5 Stdn./25°.
Pd-Abscheidung: Spur.
Keine Anzeichen einer Veränderung der Reaktionslösung.

Mesaconsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:2; Reaktionsbedingungen: 2 Stdn./50°.
Pd-Abscheidung: 90-100 %.
Nach 1 Stde. bei Raumtemp. keine Veränderung des Reaktionsgemisches, nach 30 Stdn. bei Raumtemp. 10 % Pd-Abscheidung.
Keine Anzeichen, die auf eine Allylkomplex-Bildung hinweisen.

Itaconsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:2; Reaktionsbedingungen: 15 Min./25°.
Pd-Abscheidung: 100 %.
Beim Vereinigen der Reaktionspartner war keine Veränderung zu beobachten. Nach 5-10 Min. trübte sich die Lösung plötzlich ein und schied Pd aus. Ebenso bei 0-5° Reaktionstemp.

Tiglinsäure

Ansatz im Molverhältnis 1:2; Reaktionsbedingungen: 4½ Stdn./100°.
Pd-Abscheidung: 49 %.

Leitfähigkeitsmessungen zur Verfolgung der HCl-Abspaltung während Allylkomplexbildung oder Durchreaktion.

Alle Messungen wurden mit einer Leitfähigkeitsmessbrücke (GM 4249 Philips) und Platinelektroden durchgeführt.

Ansatz: 15 ccm einer Lösung von $PdCl_2$ in 50-proz. Essigsäure (entspr. 0,21 g $PdCl_2$) werden mit 0,18 g Methyl-isopropenyl-malonsäure umgesetzt. Vor der Zugabe wird die Säure in 8 ccm 50-proz. Essigsäure gelöst (Molverhältnis 1:1).
Die Messwerte sind in Reihe I dargestellt.

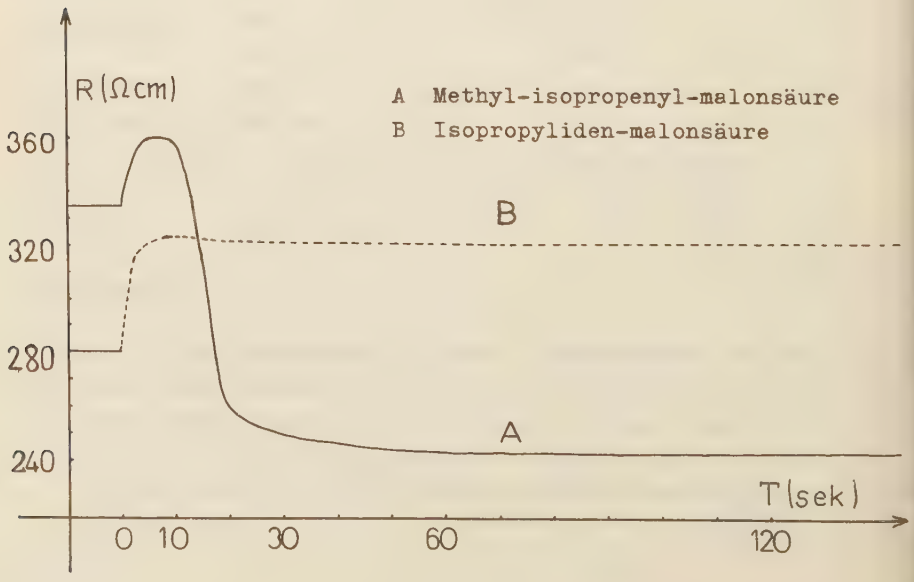
I			II		
Temp. t°	Zeit T (sek)	spez.Widerst. R (Ωcm)	Temp. t°	Zeit T (sek)	spez.Widerst. R (Ωcm)
t_A = 22,0		328 (328)	t_A = 18,5		282 (282)
	0	328 (328		0	282 (282)
	10	360 (380)		30	324 (364)
	20	260 (384)		60	320 (364)
	30	252 (388)		90	322
	40	248 (388)		120	322
	50	244 (388)		150	322
	60	244		180	324
t_M = 22,0	70	240		240	324
	80	244	t_E = 18,5	300	322
	90	244			
	120	244			
	180	244			
t_E = 22,0	300	244			

Um die bei der Zugabe des in 50-proz. Essigsäure gelösten Olefins eintretende Verdünnung zu berücksichtigen, wurde jeweils ein Blindversuch gemacht, indem zu der entsprechenden Menge $PdCl_2$-Lösung 8 ccm 50-proz. Essigsäure gegeben wurden. Die sich einstellenden Widerstandswerte sind in Klammern der Tabelle eingefügt.

In Reihe II sind die Werte der Umsetzung von 15 ccm $PdCl_2$-Lösung (0,21 g $PdCl_2$) mit 0,25 g Isopropyliden-malonsäure (Molverhältnis 1:1,5), gelöst in 8 ccm 50-proz. Essigsäure, aufgeführt.
Sowohl bei der Allylkomplexbildung als auch bei der Durchreaktion entsteht je ein Mol HCl pro Mol Umsatz. in wässriger Lösung muss man also eine Aenderung des Lösungswiderstandes feststellen können. Diese Leitfähigkeitsmessungen geben **Aufschluß** über die Reaktionsgeschwindigkeit der Allylkomplexbildung bei Raumtemp., wenn, wie es bei der Isopropyliden-malonsäure und der Methyl-isopropenyl-malonsäure der Fall ist, unter diesen Reaktionsbedingungen eine Durchreaktion nicht stattfindet. Den Abfall des Lösungswiderstandes und die damit zusammenhängende Zunahme der Leitfähigkeit haben wir für die erwähnten beiden Beispiele in Abbildung 6 graphisch aufgetragen.

Abbildung 6

Aenderung des spez. Widerstandes R (Ωcm) der Lösung während der Reaktion.



Im Falle der Methyl-isopropenyl-malonsäure (Kurve A) nimmt der Lösungswiderstand bei Raumtemp. innerhalb 20 Sek. infolge HCl-Abspaltung bei der Allylkomplexbildung rasch ab und hat bereits nach 60 Sek. den Endwert erreicht. Die Isopropyliden-malonsäure (Kurve B) ruft bei Raumtemp. dagegen keine Widerstandsabnahme hervor, d.h. sie reagiert nicht.
Die rasch und quantitativ eintretende Allylkomplexbildung bei der Methyl-isopropenyl-malonsäure lässt sich auch durch das NMR-Spektrum in D_2O verfolgen.

(V) Reaktionen der Allylkomplexe

(V 1) Reduktion der π-Allylkomplexe

Die Identifizierung der durch Reduktion entstandenen ß,γ-ungesättigten Carbonsäuren erfolgte durch Vergleich der IR-Spektren mit denen der auf anderen Wegen dargestellten reinen Olefincarbonsäuren. Von α,ß-unges. Carbonsäuren wurden die NMR-Spektren ($CDCl_3$) aufgenommen und mit den Spektren der den Komplexen zugrundeliegenden Olefincarbonsäuren verglichen.
Die den Nitrilkomplexen zugrundeliegenden unges. Nitrile wurden gaschromatographisch identifiziert (3 m Carbowax 20 M, 92°, 3,5 l H_2/Stde).

Retentionszeiten:	ß,ß-Dimethylacrylnitril	20,4 Min.
	Trimethylacrylnitril	28,6 Min.

(V 2) Umsetzung von Bis(1,2-dimethyl-1-carboxy-π-allyl-palladiumchlorid) (XIIIb) mit flüss. NH_3.

Es wurde NH_3 in ein Becherglas kondensiert und langsam, Spatelspitze für Spatelspitze, die gelbe Komplexverbindung zugegeben, die sich sofort weiss färbte. (Giesst man flüss. NH_3 über den Komplex, so tritt momentan Zersetzung ein unter Pd-Ausscheidung.) Der überschüssige Ammoniak wurde bei Raumtemp. abgedampft und das zurückbleibende weisse Pulver mit Aether gewaschen. Auch nach längerem Stehen unter Vakuum besass die Verbindung noch einen beachtlichen NH_3-Dampfdruck. Ausbeute quantitativ.

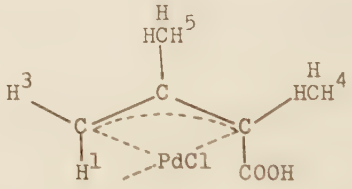
4,770 mg Substanz 4,732 mg CO_2 2,420 mg H_2O 1,949 mg Asche
3,260 mg " 0,314 ccm N_2 bei 25° und 727 Torr
Gef. C 27,07 H 5,68 Pd 40,86 N 10,55

Das weisse Pulver war gegen starke Basen wie NaOH oder KOH unempfindlich, es löste sich gut in Wasser und gewann beim Ansäuern mit verd. HCl seine gelbe Farbe zurück. Es kristallisierte eine Substanz in Form zitronengelber Tafeln aus, die sich bei 180° zersetzten und keinen Stickstoff enthielten.

6,677 mg Substanz		6,689 mg CO_2	2,140 mg H_2O	2,937 mg Asche	
($C_6H_9O_2PdCl$)	Ber.	C 28,26	H 3,55	Pd 41,72	
(510,0)	Gef.	C 27,34	H 3,59	Pd 43,99	

Daraus berechnet sich ein C/H-Verhältnis 6/9,47.
Der Komplex scheint mit der Ausgangsverbindung $(C_6H_9O_2PdCl)_2$ nicht identisch zu sein.
Das in D_2O aufgenommene NMR-Spektrum der Substanz zeigt gegenüber der Ausgangsverbindung eine Verschiebung sämtlicher Resonanzen nach tieferem Feld:

	τ_H^3	τ_H^1	τ_H^5	τ_H^4
Ausgangskomplex (XIIIb)	6,45	6,79	7,83	8,52
Reaktionsprodukt	6,10	6,49	7,65	8,37



XIIIb

Zusammenfassung

Die Reaktionen ungesättigter, an der Doppelbindung verzweigter Carbonsäuren (sowie von Estern, Nitrilen oder Amiden) mit Palladiumchlorid wurden mit dem Ziel der Darstellung von π-Allylkomplexen untersucht. Es wurde versucht, das sehr differenzierte Reaktionsverhalten der Carbonsäuren und ihrer Derivate sowie die Stabilität der erhaltenen Allylkomplexe auf Grund der Substituenteneinflüsse zu deuten.

Ein neues, unter Decarboxylierung verlaufendes Darstellungsverfahren für Allylkomplexe aus Malonsäuren bestimmter Struktur wurde aufgefunden und untersucht.

Die Struktur der erhaltenen Allylkomplexe wurde durch NMR-Analyse aufgeklärt; dabei wurden einige Fälle von syn/anti-Isomerie aufgefunden.

Mit einigen Allylkomplexen wurden orientierende Umsetzungen mit methanolischer Lauge und flüssigem Ammoniak vorgenommen.

Literaturverzeichnis

1) J.Smidt, W.Hafner, R.Jira, J.Sedlmeier u. R.Sieber, Angew.Chem. 71, 176 (1959)

2) J.Tsuji, C.Imamura u. J.Kiji, J.Amer.chem.Soc. 86, 4491 (1964)

3) M.J.S.Dewar, Bull.Soc.Chim. France 18, C 71 (1951)

4) J.Chatt u. L.A.Duncanson, J.chem.Soc.(London) 1953, 2939

5) M.S.Kharasch, R.C.Seyler u. F.R.Mayo, J.Amer.chem.Soc. 60, 882, (1938)

6) R.Hüttel, J.Kratzer u. M.Bechter, Chem.Ber. 94, 766 (1961)

7) H.Dietl, Diss.Univ.München, 1965

8) J.R.Holden u. N.C.Baenzinger, J.Amer.chem.Soc. 77,4987 (1955)

9) H.P.Fritz, K.P.Schwarzhans u. D.Sellmann, J.Organometal. Chem. 6, 551 (1966)

10) U.S.Patent 2 600 571 (Juni 1952), W.W.Prichard

11) H.B.Jonassen, R.J.Stearns u. J.Kentämaa, J.Amer.chem.Soc. 80, 2586 (1958)

12) C.L.Aldridge, H.B.Jonassen u. E.Pulkkinen, Chem. and Ind. 1960, 374

13) E.J.Lanpher, J.Amer.chem.Soc. 79, 5578 (1957)

14) J.Smidt u. W.Hafner, Angew.Chem. 71, 284 (1959)

15) H.C.Dehm u. J.C.W.Chien, J.Amer.chem.Soc. 82, 4429 (1960)

16) R.Hüttel u. H.Christ, Chem.Ber. 96, 3101 (1963)

17) R.Hüttel u. J.Kratzer, Angew.Chem. 71, 456 (1959)

18) E.O.Fischer u. G.Bürger, Z.Naturforschung, 16 b, 702 (1961)

19) R.Hüttel u. H.Christ, Chem.Ber. 97, 1439 (1964)

20) J.M.Rowe, Proc.chem.Soc. 1962, 66

21) W.E.Oberhansli u. L.F.Dahl, J.Organometal.Chem. 3, 43 (1965)

22) A.E.Smith, Acta crystallogr. 18, 331 (1965)

23) H.S.Gutowsky, M.Karplus u. D.M.Grant, J.chem.Physics 31, 1278 (1959)

24) A.Brickstock u. J.A.Pole, Trans.Faraday Soc. 50, 901 (1954)

25) G.E.Kimball, J.chem.Physics, 8, 188 (1940)

26) H.Christ, Diss.Univ.München

27) W.T.Dent, R.Long u. G.H.Whitfield, J.chem.Soc.(London) 1964, 1588

28) J.Tsuji, J.Kiji, S.Imamura u. M.Morikawa, J.Amer.chem.Soc. 86, 4350 (1964)

29) E.J.Corey, J.Amer.chem.Soc. 74, 5897 (1952)

30) S.D.Robinson u. B.L.Shaw, J.chem.Soc.(London) 1963, 4806

1) O.Huber, Diplomarbeit Univ.München 1966

2) R.Hüttel u. H.Dietl, Chem.Ber. 97 2037 (1964)

3) W.Hafner, R.Jira u. J.Smidt, Chem.Ber. 95, 1575 (1962)

4) I.I.Moiseev, M.N.Vargaftig u. K.Syrkin, Ber.Akad.d.Wiss. SSSR 130, 820 (1960)

5) P.M.Henry, J.Amer.chem.Soc. 88, 1595 (1966)

6) R.Jira, J.Sedlmeier u. J.Smidt, Chem.Ber. 99, 6935 (1966)

7) F.Asinger u. B.Fell, Erdöl u. Kohle 19, 406 (1966)

8) N.R.Davies, Austr.J.Chem. 17, 221 (1964)

9) J.D.Roberts u. J.E.Norlander, J.Amer.chem.Soc. 81 1770 (1959)

0) D.W.Moore, H.B.Jonassen, T.B.Joyner u. A.J.Bertrand, Chem. a. Ind. 1960, 1304

1) P.Kochs, Diplomarbeit Univ.München 1965

2) R.Hüttel, H.Christ u. K.Herzog, Chem.Ber. 97, 2710 (1964)

3) H.W.Quinn, J.S.McIntyre u. D.J.Peterson, Canad.J.Chem. 43, 2897 (1965)

4) R.Mason u. D.R.Russel, Chem.Commun. 26 (1966)

5) R.Hüttel u. H.Dietl, Chem.Ber. 98, 1753 (1965)

6) R.Hüttel u. H.Christ, Angew.Chem. 75, 921 (1963)

7) J.Tsuji, H.Takahashi u. M.Morikawa, Tetrahedr.Lett. (1965) , 4387

8) R.H.Armstrong, J.Org.Chem. 31, 618 (1966)

1) I.I.Moiseev, A.P.Belov u. G.Yu.Pek, Russian J.inorg.Chem. 10, 180 (1965)

2) G.Büchi, O.Jeger u. L.Ruzicka, Helv. 31, 242 (1948)

3) E.J.Corey, J.Amer.chem.Soc. 75, 1163 (1953)

4) E.E.Blaise, A.Courtot u. M.A.Haller, Compt.rend. 141, 724(1905)

5) M.A.Courtot, Bl.(3) 35, 298 (1906)

6) G.A.R.Kon u. E.A.Speight, J.chem.Soc.(London) 1926, 2727

7) D.R.P. 162 281, E.Knoevenagel

8) V.J.Harding, W.N.Haworth u. W.H.Perkin,jun. J.chem.Soc. 93, 1943 (1908)

9) W.H.Perkin,jun., J.chem.Soc.(London) 69, 1457 (1896)

0) M.Weinig, Ann.Chem. 280, 254 (1894)

1) J.Scheiber u. F.Meisel, Chem.Ber. 48, 247 (1945)

2) A.C.Cope u. E.M.Hancock, J.Amer.chem.Soc. 60, 2644 (1938)

3) R.C.Huston u. L.Goerner, J.Amer.chem.Soc. 68, 2504 (1946)

4) M.Tamele, C.J.Ott, K.E.Marple u. G.Hearne, Ind.Eng.Chem. 33, 115 (1941)

5) L.Haitinger, Ann.Chem. 193, 368 (1878)

) A.Meyenberg, Chem.Ber. 28, 786 (1895)

67) A.C.Cope u. E.M.Hancock, J.Amer.chem.Soc.60, 2901 (1938)

68) O.Wallach, Ann.Chem. 343, 51 (1905)

69) O.Wallach, Ann.Chem. 347, 328 (1906)

70) K.Auwers u. Ph.Ellinger, Ann.Chem. 387, 227 (1912)

71) G.A.R.Kon, E.Leton, R.P.Linstead u. L.G.P.Parsons, J.chem.Soc.(London) 1931, 1411

72) J.Powell, S.D.Robinson u. B.L.Shaw, Chem.Commun.(London), 1965, 78

73) G.L.Statton u. K.C.Ramey, J.Amer.chem.Soc. 88, 1327 (1966)

74) K.C.Ramey u. G.L.Statton, J.Amer.chem.Soc. 88, 4387 (1966)

75) A.C.Cope, W.H.Hartung. E.M.Hancock u. F.S.Crossley, J.Amer.chem.Soc. 62, 314 (1940)

Lebenslauf

Am 18. April 1935 wurde ich in München geboren. Meine Eltern sind der Bankbeamte Maximilian Schmid und seine Ehefrau Marieluise, geb. Stephan. Die Volksschule besuchte ich in München, Kiefersfelden und Taching bei Traunstein von 1941 bis 1948. Von September 1948 an war ich Schüler des Real-Gymnasiums Traunstein und der Gisela Oberrealschule München, wo ich im Juni 1957 die Reifeprüfung ablegte. Anschließend begann ich an der Universität München das Studium mit den Fächern Physik und Mathematik. Das Chemiestudium begann ich 1959, die Diplomvorprüfung für Studierende der Chemie legte ich im April 1962, die Diplomhauptprüfung im Mai 1964 ab. Seit Juni 1964 arbeitete ich unter der Leitung von Prof. Dr. R. Hüttel im Institut für Organische Chemie der Universität München an der Diplomarbeit und der vorliegenden Dissertation. Den akademischen Grad eines Diplomchemikers erhielt ich im Mai 1965.